



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**ESTUDIO DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADOS PARA LA
HIDROGENACIÓN DIRECTA DE CO₂ A HIDROCARBUROS**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Química Sostenible

Curso 2019-2020

Autor: DANIELA JOHANA CASTRO COLLANTE

Director: AGUSTÍN MARTÍNEZ FELIU

Co-Directora: SARA ESCORIHUELA ROCA

VALENCIA 2020

Tabla de contenido

1. Resumen	4
2. Introducción	5
2.1 Problemática medio ambiental	5
3. Objetivos	9
4. Tecnologías para minimizar las emisiones de CO₂	9
4.1 Captura y almacenamiento de CO₂ (CCS)	13
4.2 Captura y utilización de CO₂ (CCU)	14
5. Hidrogenación de CO₂	16
5.1 Productos de la hidrogenación catalítica de CO₂	17
6. Rutas catalíticas para la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos	19
6.1 Ruta indirecta	20
6.2 Ruta directa	24
7. Catalizadores para la ruta mSFT	24
7.1 Catalizadores básicos basados en Fe	25
7.1.1 Promotores	26
7.1.2 Fases y centros activos	28
7.2 Catalizadores de Fe soportados	31
7.2.1 Naturaleza del soporte	32
7.2.2 Promotores	34
7.2.3 Influencia de las propiedades texturales del soporte	35
8. Conclusiones	37
9. Propuesta de investigación	38
10. Estudios experimentales preliminares	39
10.1. Síntesis de soportes y catalizadores	40
10.2. Técnicas de caracterización	42
10.2.1. Difracción de rayos X en polvo (DRX)	42
10.2.2. Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	42
10.2.3. Adsorción de nitrógeno	42
10.2.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	43
10.3. Ensayos catalíticos	43
10.3.1. Sistema de reacción	43
10.4. Resultados y discusión	47

10.4.1. Influencia del método de impregnación en catalizadores Fe-K soportados en alúmina convencional.....	47
10.4.2. Caracterización de la alúmina nanofibrosa	55
10.5. Conclusiones generales del trabajo experimental.....	57
11. Referencias	59

1. Resumen

El dióxido de carbono es uno de los principales gases de efecto invernadero que causa el calentamiento global de nuestro planeta, con un impacto indiscutible sobre el aumento de las temperaturas y el cambio climático. Para reducir las emisiones de este gas, una de las alternativas más atractivas es el aprovechamiento de esta fuente de carbono como materia prima abundante, barata y renovable como alternativa a las fuentes fósiles (petróleo, carbón y gas natural) para la obtención de productos químicos de interés y combustibles. En este sentido, una de las estrategias más interesantes es la captura de CO₂ de fuentes industriales intensivas y su hidrogenación catalítica a hidrocarburos (precursores de combustibles) empleando H₂ de origen renovable. Una de las opciones más interesantes para la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos es la conocida como ruta directa. Esta ruta involucra la conversión de CO₂ a CO mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) en una primera etapa y la posterior hidrogenación de CO a hidrocarburos a través de la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch (FTS). De entre los catalizadores estudiados para la hidrogenación directa de CO₂ a hidrocarburos, los basados en hierro promovidos son los más adecuados debido a su bajo coste y a su elevada actividad para las reacciones de RWGS y FTS. Comúnmente, este tipo de catalizadores de Fe se preparan en forma másica mediante procesos de (co)-precipitación, dando lugar a materiales con baja área específica y, por consiguiente, con limitada concentración de centros activos accesibles en la superficie.

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente TFM se propuso estudiar catalizadores de Fe soportados en diferentes materiales porosos de alta área con el fin de maximizar la cantidad de centros activos expuestos en superficie para la hidrogenación directa de CO₂ a hidrocarburos de interés. Sin embargo, dadas las circunstancias de emergencia sanitaria del presente año, se realizó una síntesis preliminar de catalizadores a base de Fe soportados en alúmina comercial de alta pureza (Puralox TH 100/150) promovido con K, donde se estudió la influencia del método de impregnación (volumen de poro vs. exceso de disolvente). Además, se incluyó la síntesis y caracterización de una alúmina de elevada superficie específica y morfología de nanofibras como soporte alternativo a las alúminas de porosidad y morfología convencional.

2. Introducción

2.1 Problemática medio ambiental

El desarrollo de la humanidad ha conllevado a la población a consumir de manera exponencial energía que proviene principalmente de los combustibles fósiles ricos en carbono (gas natural, carbón y petróleo), los cuales presentan tanto ventajas como desventajas a nivel mundial. Las ventajas se ven reflejadas en la prosperidad del mercado global (1) y las desventajas en el impacto negativo al medio ambiente, ya que los combustibles fósiles no solo son un recurso limitado, sino que también son fuente de contaminantes y emisiones de dióxido de carbono (gas de efecto invernadero) a la atmósfera (2).

Los gases de efecto invernadero en una condición de concentración específica tienen como función atrapar la radiación infrarroja y evitar que se movilice al espacio exterior haciendo que la temperatura del planeta sea suficiente y estable (3). Sin embargo, el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero, especialmente CO₂, ha generado un incremento de la temperatura global en 1°C desde el inicio de la era industrial, tal y como se muestra en la Figura 1 (4), lo que está teniendo consecuencias importantes en el cambio climático.

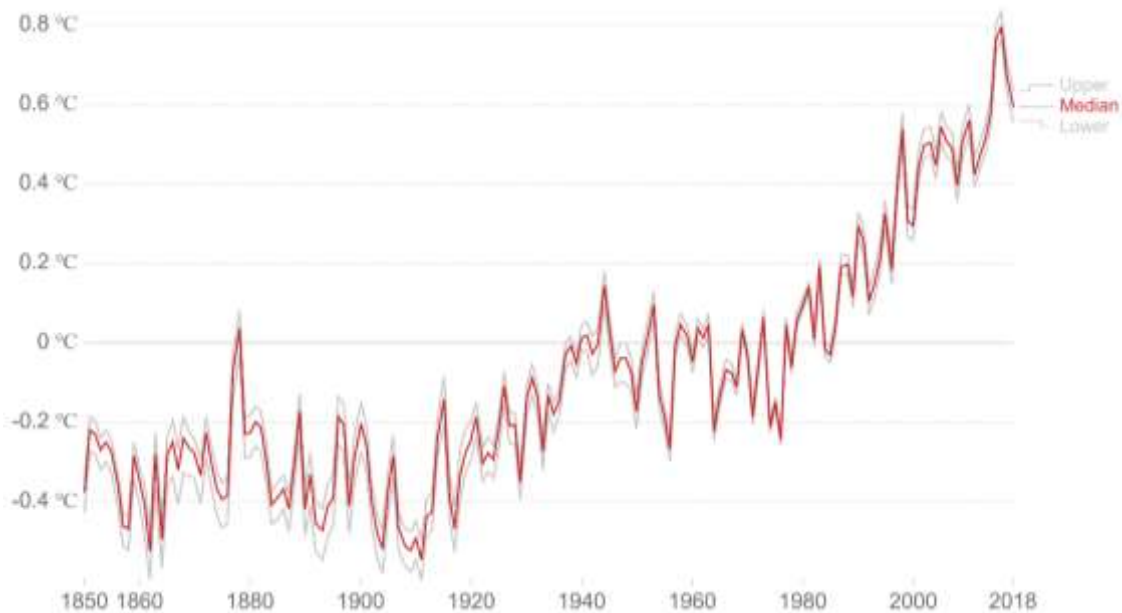


Figura 1. *Histórico de la temperatura media global desde 1850 a 2018. La línea roja representa el cambio de temperatura media en función de los años, mientras que las líneas grises representan los intervalos de confianza superior e inferior del 95%.*

El cambio climático ha generado impactos ecológicos, físicos y para la salud, que engloban efectos extremos del clima como sequías, tormentas, inundaciones y olas de calor, además de un aumento del nivel del mar, causando una intensa preocupación a nivel mundial, ya que se considera una amenaza al medio ambiente y demanda de acciones urgentes en investigación y ciencia para mitigar estos impactos (4).

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales gases de efecto invernadero que causa el calentamiento global de nuestro planeta, con un efecto negativo indiscutible sobre el aumento de las temperaturas (5).

Las emisiones mundiales de CO_2 , como se muestra en la Figura 2, han experimentado un aumento significativo en las últimas décadas. El uso creciente de energías renovables, principalmente eólica y solar fotovoltaica, y el cambio de combustible al gas natural, han aplanado la curva en alrededor de 33 gigatoneladas de CO_2 para el año 2019. Sin embargo, no ha sido un logro considerable para la reducción de este gas (6).

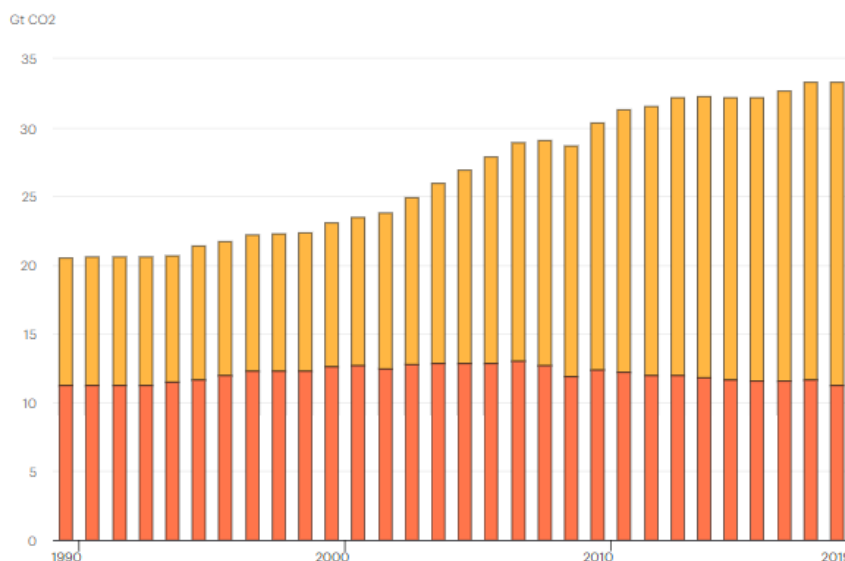


Figura 2. Emisiones de CO₂ del sector energético desde el año 1990 hasta 2019 (color rojo: economías avanzadas; color naranja: resto del mundo) (6).

Por tanto, los países y la comunidad científica tienen como desafío diversas estrategias, las cuales consisten en reducir las emisiones y desarrollar sistemas eficientes de captura y utilización de CO₂. Estas estrategias buscan mejorar o reemplazar los procesos tradicionales, debido a que el proceso no solo reduce las emisiones a la atmósfera, sino que también busca el aprovechar este recurso para la producción de productos de alto valor añadido, como, por ejemplo, la obtención de combustibles sintéticos y productos químicos que emplean CO₂ como reactivo en procesos de hidroformilación, hidrogenación, oxidación, biocatálisis y síntesis de polímeros (7).

La utilización de CO₂ promete desafíos en la investigación de nuevos conceptos y oportunidades para el desarrollo catalítico e industrial, al ser una fuente de carbono renovable, de bajo coste y segura. Además, contribuye a la minimización de los cambios climáticos globales que han sido causados por el aumento de las emisiones de este gas de efecto invernadero (5). Debido a que el CO₂ es una fuente potencial de carbono, la hidrogenación del mismo a hidrocarburos es una de las opciones más atractivas para aprovechar el CO₂ y transformarlo en combustibles líquidos sintéticos, como la gasolina, el keroseno o el diésel, o también en productos petroquímicos de valor añadido, tales como olefinas ligeras o aromáticos, contribuyendo así a reducir sus emisiones (8). Para que el proceso de hidrogenación de CO₂ sea sostenible es necesario emplear hidrógeno (H₂) de origen renovable.

En su proceso global, la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos involucra dos reacciones: (i) la formación de CO a partir de CO₂ a través de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS, del inglés *Reverse Water Gas-Shift reaction*) y (ii) la hidrogenación de CO a hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT). Los catalizadores basados en Fe son capaces de catalizar ambas reacciones, por lo que son los más adecuados para dicho proceso (9). Este tipo de catalizadores son la mejor opción para llevar a cabo la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos superiores (C₂₊), ya que en general presentan bajas selectividades a metano a temperaturas moderadas. Además, dentro de la clasificación de los catalizadores basados en Fe, los catalizadores soportados han demostrado ser más eficientes catalíticamente para la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos en comparación con los catalizadores máscicos o *bulk* (8,10).

En el presente Trabajo Fin de Máster (TFM) se aborda, desde una perspectiva principalmente bibliográfica, el proceso de obtención de hidrocarburos de valor añadido a partir de CO₂ e H₂, con un especial énfasis en el diseño de catalizadores basados en Fe eficientes. En la última parte de este trabajo TFM se sugieren, además, posibles líneas de investigación para el desarrollo de catalizadores mejorados y se presentan resultados experimentales preliminares sobre catalizadores de Fe promovido con K soportados en alúmina.

Este TFM se enmarca en el proyecto eCOCO2 (*Direct electrocatalytic conversion of CO₂ into chemical energy carriers in a co-ionic membrane reactor*), financiado por la Unión Europea dentro del programa marco H2020, y coordinado por el Instituto de Tecnología Química [<https://ecocoo.eu/>]. Dicho proyecto pretende establecer una tecnología, basada en el uso de un reactor catalítico de membrana co-iónica, para la conversión de CO₂ en combustibles líquidos sintéticos neutros en carbono, particularmente en combustible de aviación (*jet fuel*), en una sola etapa utilizando electricidad renovable y vapor de agua (como fuente de H₂). Los catalizadores desarrollados en el eCOCO2 deben poder trabajar a unas condiciones de operación determinadas, debido a su integración con la membrana co-iónica. El parámetro más determinante es la temperatura de reacción, ya que la membrana co-iónica debe operar a temperaturas de al menos 400 °C para un transporte eficiente de iones H⁺ y O²⁻ a través de la misma, lo que supone un gran reto científico desde el punto de vista del desarrollo del catalizador debido a la dificultad de obtener altas selectividades a hidrocarburos superiores, especialmente a hidrocarburos en el rango de los combustibles líquidos (C₅-C₂₀), a esas temperaturas.

3. Objetivos

Teniendo en cuenta las consideraciones del apartado anterior, se presentan los siguientes objetivos para el presente TFM:

- Revisión bibliográfica, así como la realización de una propuesta de investigación de catalizadores basados en Fe para la hidrogenación directa de CO₂ a hidrocarburos de interés, especialmente a olefinas de cadena corta (C₂-C₄), de gran relevancia en petroquímica, y a hidrocarburos líquidos (C₅₊) como precursores de combustibles sintéticos limpios.
- Descripción del procedimiento experimental y resultados catalíticos preliminares para la hidrogenación directa de CO₂ a hidrocarburos en catalizadores de Fe soportados en Al₂O₃.

4. Tecnologías para minimizar las emisiones de CO₂

Tal y como se ha avanzado anteriormente, uno de los grandes retos de la sociedad actual es reducir las emisiones de CO₂ a corto plazo. Las principales estrategias contempladas para conseguir dicho objetivo se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Uso de energías renovables. Esta estrategia consiste en sustituir los combustibles fósiles por fuentes intensivas de energía como las energías renovables (hidráulica, solar, eólica, entre otras) o el H₂, generando en este último caso H₂O como único producto en su combustión. Sin embargo, esta solución no es óptima para minimizar la emisión de grandes cantidades de CO₂ a corto plazo.
- Captura y almacenamiento de CO₂ (CCS - *Carbon Capture and Storage*). Esta estrategia podría aplicarse para las emisiones que provengan de grandes centrales eléctricas o plantas industriales. Puede dividirse en tres etapas: (i) captura y separación selectiva del CO₂, (ii) transporte del gas a un lugar de almacenamiento adecuado, y (iii) almacenamiento durante un periodo de tiempo limitado. Esta opción se encuentra en constante innovación, ya que demanda de una tecnología eficiente para el alto requerimiento de capacidad de almacenamiento de gas CO₂.

- Captura y utilización de CO₂ (CCU - *Carbon Capture and Utilization*). Por último, esta estrategia va un paso más allá, y además de capturar el CO₂, lo utiliza como fuente de carbono renovable para la obtención de distintos tipos de productos de valor añadido. Es quizás la opción más relevante actualmente debido a que, además de reducir las emisiones de CO₂, permite obtener combustibles y productos químicos con baja o nula huella de carbono, compatibles con las tecnologías actuales (1,11,12,13).

La captura de CO₂ de la atmósfera parece ser una tarea inalcanzable a corto plazo ya que su concentración es muy baja (aprox. 0,04%). Sin embargo, la captura de CO₂ de los efluentes gaseosos industriales con altas concentraciones es más realista y, sin lugar a dudas, necesaria. Los datos recogidos en la Tabla 1 muestran las cantidades de CO₂ generado a partir de varios procesos (14).

Tabla 1. Datos de las emisiones mundiales de CO₂ por sector, y rangos de concentración molar de CO₂ en efluentes gaseosos comunes de estas actividades (14).

Fuente	Emisión/Mt (CO ₂) por año	Año	[CO ₂] mol/%
Generación de energía (total)	13656	2013	-
Carbón	9887	2013	10-14
Gas	2753	2013	4-8
Transporte	5547	2013	12-14
Vertederos	≈100	2012	34
Producción de cemento	3670	2015	25
Producción de metales	2500	2010	18-20
Refinerías	900	2014	Variable
Síntesis de amoníaco	160	2014	> 95%
Tratamiento de gas natural con aminas	30	2014	> 95%
Fermentación	11	2005	≈100

Las centrales de generación eléctrica y el sector del transporte emiten cantidades importantes de CO₂, aunque en bajas concentraciones (<15%). Las nuevas centrales eléctricas de carbón requerirán de la implementación de unidades de captura y almacenamiento y/o utilización de CO₂ (CCS y CCU), lo que representa una opción interesante para reciclar el CO₂ generado, mientras que los medios de transporte, al no estar en un punto físico de manera continua, impiden una captura eficiente del CO₂ emitido. En un escenario más inmediato, ya existen fuentes puntuales masivas de emisiones de CO₂ en efluentes gaseosos más concentrados, que podría utilizarse para la captura y utilización del CO₂, como son la producción de cemento o metalurgia. Estos procesos liberan altas cantidades de CO₂ a la atmósfera (> 6 Gt/año) y, por lo tanto, representan una oportunidad interesante para su captura y utilización. Sin embargo, actualmente, no se ha considerado dicho proceso. Por último, las actividades que requieren de una separación integrada, como la síntesis de amoníaco o la purificación de gas natural, junto con el proceso de fermentación, son las actuales fuentes comerciales de CO₂, debido a la pureza de este gas como residuo (14).

Si nos centramos en las diferentes opciones que existen para la captura de CO₂, observamos la siguiente clasificación: (i) conversión previa, (ii) combustión posterior a la conversión y (iii) oxicomustión. Actualmente, también existe para la producción de biocombustibles, la fijación de CO₂ a partir de la corriente residual de la biomasa, la cual puede llevarse a cabo en fotorreactores o en tanques abiertos y se considera tecnología CCU (11). A continuación, se comentan con más detalle las diferentes opciones para la captura de CO₂.

- **Conversión previa (pre-conversión):** Es la captura de CO₂ producido como subproducto no deseado en una reacción secundaria de un proceso de conversión. Un ejemplo puede ser la síntesis de amoníaco en la que el CO₂, generado con el H₂ durante el reformado de gas natural con vapor de agua, debe ser extraído antes de que tenga lugar la producción de amoníaco. Para el proceso se necesitan disolventes químicos que luego deben ser regenerados, lo que implica un gasto energético considerable (11,15).
- **Captura posterior a la conversión (post-conversión):** Consiste en la separación de CO₂ de las corrientes de residuos gaseosos generados en los procesos de conversión de CO₂. Se puede aplicar para la eliminación de CO₂ de diferentes

procesos industriales. No obstante, es un proceso poco viable en términos económicos, ya que requiere de regeneración de los disolventes como en el caso anterior (11,16).

- **Oxicombustión:** En este proceso se quema oxígeno puro con el combustible y se generan altas concentraciones de gases de combustión libres de contaminantes. Se aplica para procesos que involucren el proceso de combustión como la producción de energía en instalaciones de generación de combustibles. Sin embargo, la necesidad de emplear oxígeno puro hace que el proceso no sea viable económicamente (11,17).

En la Tabla 2 se encuentran las aplicaciones y tecnologías de separación según la opción de captura explicada anteriormente (11).

Tabla 2. Opciones y aplicaciones de captura de CO₂.

Opción de captura	Tecnología de separación	Aplicaciones
Pre-conversión	Absorción por disolventes físicos (Selexol o Rectisol)	Plantas de energía (IGCC)
	Absorción por disolventes químicos	Producción de amoníaco
	Adsorción por estructuras orgánicas porosas	Separación de gases
Post-conversión	Absorción por solventes químicos	Plantas de energía, siderurgia, industria del cemento, refinerías de petróleo
	Absorción por solventes sólidos	Plantas de energía
	Separación por membranas	Tratamiento de gas natural con aminas, plantas de energía
	Separación criogénica	Plantas de energía
	Adsorción por oscilación de presión / vacío	Plantas de energía; siderurgia

Oxicombustión	Separación del oxígeno del aire	Plantas de energía; siderurgia; industria del cemento y producción de <i>syngas</i>
---------------	---------------------------------	---

A continuación, se exponen dos de las tres principales estrategias, aquellas que hacen referencia a la captura, almacenamiento y utilización del CO₂, dado que la primera estrategia solo consiste en la reducción de emisiones y no implica un estudio de captura de CO₂.

4.1 Captura y almacenamiento de CO₂ (CCS)

Esta tecnología lleva a cabo la captura de CO₂ utilizando cualquier opción de captura mencionada anteriormente (pre-conversión, post-conversión, oxicombustión), y posteriormente como destino final se lleva a un lugar de almacenamiento como el suelo, océano y/o como carbonato mineral. Esta estrategia es considerada como un almacenamiento a largo plazo (7,11).

- **Almacenamiento geológico (suelo):** Se basa en la inyección de CO₂ en diferentes sitios como acuíferos, lechos de carbón y yacimientos de petróleo y gas; se pueden emplear diferentes mecanismos de trampa y se puede almacenar como líquido o gas comprimido según las variables de presión y temperatura del lugar (16).
- **Almacenamiento en el océano:** Consiste en inyectar el CO₂ en el fondo del océano ya que es el sitio que tiene mayor capacidad de almacenamiento. Sin embargo, es un proceso que no se ha realizado a gran escala y está en constante estudio, debido a que no se conoce con certeza el impacto que produciría sobre el medio ambiente en caso de fuga no controlada (18).
- **Carbonatación mineral:** Consiste en la reacción de óxidos metálicos con CO₂. Los óxidos metálicos más utilizados para la formación de los carbonatos son los de magnesio y calcio. La ventaja principal de esta estrategia es que los carbonatos formados son muy estables y pueden permanecer almacenados durante largos periodos de tiempo, incluso siglos. Este proceso no solo se emplea como técnica de almacenamiento de CO₂ sino también como técnica de utilización de CO₂, empleando posteriormente los carbonatos formados para otros procesos (19).

4.2 Captura y utilización de CO₂ (CCU)

Esta tecnología consiste en la captura de CO₂ para convertirlo posteriormente en productos de interés industrial, lo que la convierte en una tecnología potencialmente rentable y se puede hacer de manera directa o después de la conversión (7,11), tal y como se explica a continuación.

- **Utilización directa de CO₂**: Diversas industrias emplean el CO₂ en sus procesos comerciales, como es el caso de las bebidas que lo usan como gas de envasado, así como en industrias alimentarias que lo utilizan como conservante y agente carbonatante. Además, se utiliza como estimulante respiratorio en la industria farmacéutica, siempre teniendo en cuenta la restricción de utilizar CO₂ de alta pureza (16,20).
- **Conversión de CO₂ en productos químicos y combustibles**: El CO₂ puede transformarse en productos químicos y combustibles mediante diferentes rutas catalíticas, como las reacciones de carboxilación o reducción. La primera utiliza el CO₂ como precursor de compuestos orgánicos, y la segunda se utiliza cuando se producen compuestos como metano, hidrocarburos superiores (C₂₊), *syngas*, ácido fórmico y/o metanol (21). En el proceso de síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) el CO₂ puede emplearse como materia prima para producir hidrocarburos líquidos (C₅₊) como combustibles sintéticos alternativos a los derivados del petróleo. Sin embargo, el proceso sigue en constante estudio ya que el CO₂ es un compuesto termodinámicamente muy estable, por lo que el proceso requiere de catalizadores muy eficientes y un alto aporte energético (16).
- **Carbonatación mineral**: Como se mencionó anteriormente, es el proceso que genera carbonatos cuando reacciona el CO₂ con óxidos de magnesio o de calcio. Esta técnica tiene la ventaja de que la corriente de CO₂ empleada puede no ser pura. A pesar de esta ventaja, es una técnica que no se desarrolla a gran escala por el alto consumo energético y elevados costes de manufactura (16).
- **Recuperación mejorada de metano de lechos de carbón y petróleo**: Estos procesos se utilizan para la extracción de petróleo crudo cuando se habla de recuperación mejorada de reservas de petróleo (EOR, del inglés *Enhanced Oil Recovery*) o extracción de gas natural de depósitos de carbón cuando se habla de recuperación mejorada de metano en lecho de carbón (ECBM – *Enhanced Coal Bed Methane recovery*) (11). La técnica EOR es conocida como recuperación

terciaria y se ha ejecutado hace más de 30 años en las grandes refinerías con mayor producción de petróleo en todo el mundo. Esta técnica inyecta compuestos que facilitan la extracción del petróleo en las rocas, extrayendo un mayor porcentaje de petróleo en comparación con la extracción primaria y secundaria del reservorio. Además del CO₂ los compuestos que se emplean son surfactantes, nitrógeno y homopolímeros (22). En cuanto a la ECBM, es una técnica poco convencional que conlleva varios procesos: (i) adsorción y desorción de gases, (ii) expansión y contracción de carbón, (iii) flujo de gases, que consisten principalmente en producir metano adicional de lecho de carbón de una roca rica en hidrocarburos. Estos procesos de extracción aún son tema de estudio porque son procesos que contaminan y afectan el equilibrio de la naturaleza (23).

El estudio de impactos ambientales del ciclo de vida dirigido por Cuéllar-Franca muestra los resultados utilizando el indicador ambiental potencial de calentamiento global (*Global Warming Potential* - GWP) que concluye que la técnica CCS aplicada a centrales eléctricas reducen el GWP entre un 63% y un 82% por unidad de electricidad de energía, y este valor depende principalmente de la técnica de captura de CO₂ que se emplee (11,24). El mejor proceso para la captura de CO₂ es la oxidación, que reduce el GWP un 82% en centrales eléctricas de carbón y plantas de ciclo combinado de gasificación integrada. Según estos estudios, el proceso que menor impacto tuvo fue la captura posterior a la conversión en las plantas de turbina de gas de ciclo combinado, reduciendo el GWP un 63% (11).

En lo que respecta a las técnicas CCU, la reducción de GWP también depende en gran medida de la opción de utilización, como, por ejemplo, la carbonatación mineral para producir carbonato de magnesio. Esta técnica puede reducir el GWP del 4% al 48%, y en el caso del proceso de recuperación mejorada de petróleo puede disminuir el GWP en 2,3 veces en comparación con las emitidas a la atmósfera.

Finalmente, el GWP promedio relacionado con las tecnologías CCS es de 276 kg de CO₂ eq/t CO₂ eliminado, indicando un GWP mayor que las tecnologías CCU consideradas en el estudio. Esto permite concluir que para mitigar el cambio climático es necesario algo más, no basta solo con propuestas temporales para disminuir las emisiones, ya que, de esta manera, no se eliminan las emisiones de manera permanente (11).

Considerando todas las estrategias mencionadas anteriormente, este trabajo se va a centrar en utilizar el CO₂ como materia prima para la producción de hidrocarburos de valor añadido mediante el proceso de hidrogenación (reducción). Durante muchos años, se ha confirmado que la reacción catalítica de hidrogenación se encuentra entre las opciones más interesantes para el aprovechamiento del CO₂, brindando conjuntamente una gran oportunidad para el desarrollo sostenible en el área de energía y medio ambiente (25).

5. Hidrogenación de CO₂

En los últimos años, la hidrogenación catalítica de CO₂ se ha mostrado como una alternativa atractiva para la utilización del CO₂ capturado (23). En el momento que el hidrógeno (H₂) es obtenido de energía renovable, la hidrogenación de CO₂ proporciona un planteamiento importante para enfrentar la intermitencia de las fuentes renovables mediante el almacenamiento de energía en forma de productos químicos y combustibles. Por este motivo, la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos de valor añadido ha atraído el interés de la comunidad científica (1,8,25).

El H₂ es un elemento común, ligero y abundante en la tierra, pero no se encuentra en forma elemental (gaseosa). El H₂ es considerado, por tanto, como un vector energético, eficiente e inagotable para las próximas décadas. En un futuro, tendrá una gran variedad de aplicaciones, abarcando desde su uso doméstico hasta combustibles para automóviles, siendo esta última aplicación ya un hecho, aunque aún es una tecnología cara (26).

Actualmente, el H₂ se obtiene principalmente mediante reformado catalítico de metano (gas natural) con vapor de agua o de nafta (proceso de refinería dirigido a la obtención de aromáticos), transformación que continúa generando CO₂ en grandes cantidades aún con procesos optimizados mediante el uso de catalizadores más eficientes (27,28). Sin embargo, el proceso de interés en los últimos años es la obtención de hidrógeno por división del agua mediante electrólisis empleando energía de origen renovable (5). Investigaciones recientes han conseguido obtener H₂ a través de la foto-electrólisis del agua (29,30). Dicho proceso consiste en suministrar energía de los fotones del sol a través de una banda semiconductor para realizar la hidrólisis del agua. La banda semiconductor consigue absorber la luz solar y formar portadores fotoexcitados que reducen y oxidan el agua electroquímicamente. Otro procedimiento estudiado con la

misma finalidad es la piroelectrólisis, la cual consiste en producir la energía a través de las variaciones de temperatura en la superficie de los materiales con el tiempo (30).

5.1 Productos de la hidrogenación catalítica de CO₂

Los productos de hidrogenación de CO₂ se pueden clasificar en dos grandes grupos: combustibles y productos químicos. Los principales productos se presentan en forma esquemática en la Figura 3 (5).

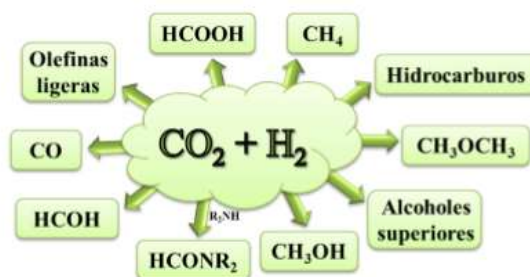


Figura 3. Principales productos de la hidrogenación de CO₂ (5).

A continuación, se va a desarrollar de manera breve los productos que se pueden obtener a partir de la hidrogenación de CO₂. La forma más factible y conveniente de almacenar grandes cantidades de energía, en comparación con la energía intermitente que generan las fuentes renovables, es la producción de gas natural (CH₄) sintético o combustibles líquidos. El concepto conocido como *Power-to-Gas* (PtG), el cual ha atraído una gran atención, consiste principalmente en hacer reaccionar CO₂ con H₂, que es generado por la electrólisis del agua con energía renovable eólica o solar, para producir CH₄ como fuente alternativa al gas natural, pudiendo ser utilizado como fuente de energía o almacenado hasta su uso. La metanación de CO₂, también conocida como reacción de Sabatier (31), es un proceso exotérmico que puede alcanzar, mediante el uso de catalizadores adecuados, una selectividad a CH₄ de hasta el 99%, lo que hace que este proceso tenga una especial relevancia en términos de eficiencia energética y viabilidad económica (32).

Otro posible producto de interés en la hidrogenación de CO₂ es el metanol (CH₃OH), un producto de gran relevancia industrial y creciente demanda. La transformación de CO₂ a CH₃OH proporciona una fuente renovable y neutra en carbono, útil para la producción de combustibles, lo que supone un modo diferente de almacenamiento y transporte de energía, pero también, una materia prima útil para obtener otros productos de interés en

la industria química. El metanol tiene varias aplicaciones, principalmente como disolvente industrial, aunque también se emplea como anticongelante en vehículos, combustible de estufas de acampada, disolvente de tintas, tintes, resinas, adhesivos y biocombustibles, entre otros usos (33).

Como tercera opción, el monóxido de carbono (CO) puede resultar de interés ya que es un precursor directo de sustancias químicas de alto valor añadido para la producción de anhídrido acético, policarbonatos, policetona y ácido acético (34,35).

Por otro lado, las olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos) son productos intermedios de un gran interés para la industria petroquímica. Actualmente estas olefinas se obtienen principalmente a partir de recursos fósiles mediante el craqueo con vapor de nafta o la deshidrogenación de las correspondientes parafinas. Así, la transformación de CO₂ en olefinas ligeras proporciona una ruta sostenible para su obtención a partir de una fuente de carbono renovable (36).

Entre los productos descritos en la Figura 3, el dimetiléter (DME) está atrayendo la atención como combustible limpio, ya que ofrece unas excelentes propiedades de combustión (por su fácil compresión), menos emisiones de NO_x y CO, combustión sin humo y menor ruido del motor. Las investigaciones indican que, con reformas menores en el sistema de combustible, los motores pueden trabajar con una eficiencia térmica equivalente a la del diésel tradicional. Como combustible doméstico, se ha observado que el DME genera una mejor combustión que el gas licuado de petróleo (GLP). Asimismo, es sabido que el DME es un intermedio en el proceso de obtención de olefinas a partir de CH₃OH. Además, el DME se puede transformar en H₂, el cual, como ya se ha mencionado anteriormente, se considera un combustible de automóvil alternativo (37).

Por otra parte, el etanol es un producto químico muy útil, el cual se ha usado de manera recurrente como aditivo de combustible, disolvente y desinfectante. Además, el etanol puede utilizarse como combustible alternativo por sí solo, o mezclándolo con gasolina, ayudando a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, ya que en su combustión solo se produce CO₂ y H₂O (38). Por lo tanto, el desarrollo de nuevas rutas para la producción de etanol es de gran importancia, y actualmente existen varios procesos para su obtención a partir de gas de síntesis. La producción de etanol partiendo de CO₂ e H₂ es algo más complicada que a partir de gas de síntesis, debido a la alta estabilidad química

de la molécula de CO₂, por lo que, a pesar de los estudios existentes, sigue siendo un desafío para la comunidad científica (39).

Por último, la hidrogenación de CO₂ permite la obtención sostenible de hidrocarburos en el rango de los combustibles líquidos (C₅-C₂₀) libres de contaminantes aromáticos y compuestos azufrados o nitrogenados. Estos compuestos tienen una alta densidad energética por unidad de volumen, lo que es muy favorable para almacenar la energía renovable intermitente en forma química. Este rango de hidrocarburos abarca combustibles líquidos como gasolina (C₅-C₁₀), diésel (C₁₁-C₂₀) y combustible de aviación (C₈-C₁₆), compuestos que se utilizan en mayor proporción para la generación de energía y transporte (40).

En la hidrogenación de CO₂ se han estudiado tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos. Por un lado, los catalizadores homogéneos manifiestan problemáticas en la recuperación y la regeneración, ya que no se puede utilizar filtración simple, sino equipos de destilación que tienen un alto consumo de energía, aunque con una actividad y selectividad satisfactorias (5). En los catalizadores homogéneos los centros activos suelen ser de igual naturaleza química y totalmente accesibles a los reactantes (41,42). Por otro lado, los catalizadores heterogéneos presentan ventajas en términos de estabilidad, separación, manipulación y reutilización, y también en el diseño del reactor, que se refleja en menores costes para la producción a gran escala (5).

Por estos motivos, el presente Trabajo Fin de Máster (TFM) se centrará en la obtención de hidrocarburos líquidos (C₅-C₂₀) por medio de la hidrogenación catalítica de CO₂ empleando catalizadores heterogéneos basados en Fe. El Fe es un componente activo en muchos catalizadores empleados en la industria petroquímica y energética, debido a su coste aceptable y su actividad (41). Sin embargo, en el caso de la hidrogenación de CO₂ no existe actualmente ningún proceso a escala industrial.

6. Rutas catalíticas para la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos

En la actualidad, la catálisis es un proceso fundamental en el crecimiento industrial a nivel mundial. Esto es debido a que procesos tales como (i) la producción de combustibles limpios e hidrógeno, (ii) la purificación de agua o aire, y (iii) la fabricación selectiva de

fármacos y productos químicos de alto valor añadido como polímeros, resinas, fibras y lubricantes, entre muchos otros, poseen al menos una etapa catalítica (40).

La producción de combustibles líquidos alternativos mediante hidrogenación de CO₂ puede realizarse de forma indirecta o directa. La ruta indirecta conlleva, en una primera etapa, la hidrogenación de CO₂ a ciertos productos intermedios (MeOH/DME, olefinas de cadena corta C₂-C₄) y la posterior conversión de estos intermedios a hidrocarburos líquidos (C₅₊). La ruta directa, también conocida como síntesis de Fischer-Tropsch modificada (mSFT), involucra la reducción de CO₂ a CO mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS – *Reverse Water-Gas Shift*) y la posterior hidrogenación de CO a hidrocarburos a través de la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) (8,42). A continuación, se explicarán ambas rutas con más detalle.

6.1 Ruta indirecta

En la ruta indirecta, la hidrogenación de CO₂ para obtener hidrocarburos comprende dos etapas. En la primera etapa se forman productos intermedios que luego van a reaccionar para convertirse en hidrocarburos en una segunda etapa. Los catalizadores empleados en la ruta indirecta son de naturaleza bifuncional, ya que involucran dos componentes con distintas funcionalidades catalíticas, como se muestra en la *Figura 4*. El primer componente cataliza la hidrogenación de CO₂ para formar los productos intermedios, y el segundo componente, generalmente de tipo zeolítico, transforma dichos productos intermedios (oxigenados u olefínicos) en los hidrocarburos líquidos deseados mediante reacciones de catálisis ácida. Modificando las propiedades estructurales, ácidas y texturales del componente zeolítico es posible, en principio, variar la naturaleza de los hidrocarburos que se forman y su distribución por número de carbonos (8,43).



Figura 4. Concepto de catalizador bifuncional o híbrido utilizado en la hidrogenación indirecta de CO_2 a hidrocarburos.

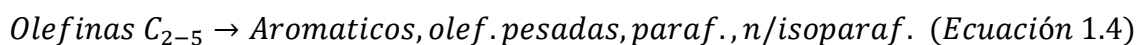
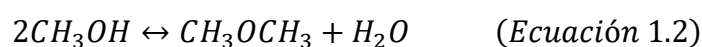
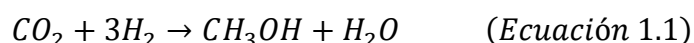
A continuación, se explica brevemente en qué consisten las dos rutas indirectas:

- Vía olefinas ligeras (C_2^- - C_4^-): Esta vía es muy similar a la ruta directa, la cual se explicará en profundidad más adelante, ya que en primer lugar se basa en la formación de CO a partir de la hidrogenación de CO_2 por medio de la reacción RWGS. En segundo lugar, el CO se hidrogena en olefinas ligeras, principalmente etileno, propileno y butenos (C_2^- - C_4^-) (20), proceso generalmente conocido como FTO, del inglés *Fischer-Tropsch-to-Olefins* (43). Las olefinas ligeras son intermedios de alto valor añadido para la obtención de diferentes productos químicos y polímeros, por lo que el desarrollo de catalizadores eficientes para la hidrogenación de CO_2 a este tipo de hidrocarburos es también de alto interés científico e industrial (44).

Los catalizadores de Fe promovidos por K y MnO_x están entre los más eficientes para la producción de C_2^- - C_4^- a partir de CO_2 e H_2 . Las olefinas formadas reaccionan posteriormente en los centros ácidos accesibles de la zeolita para producir combustibles líquidos en el rango C_5 - C_{20} (8).

- Vía oxigenados: Generalmente, la obtención de hidrocarburos por la vía oxigenados requiere un uso más intensivo de los recursos que resulta no ser una ruta atractiva para la producción de combustibles. Sin embargo, otros incentivos, como por ejemplo las necesidades del mercado, pueden justificar esta ruta (6). Esta vía consta de dos etapas catalíticas: 1) hidrogenación de CO_2 a metanol (Ec. 1.1 y Ec. 1.2) la conversión de metanol (vía DME como intermedio) a hidrocarburos, proceso conocido como MTH, del inglés *Methanol-to-*

Hydrocarbons (Ec. 1.3 y 1.4). Sin embargo, diferentes estudios describen en tres etapas la reacción de metanol a hidrocarburos. La primera etapa consiste en la deshidratación del metanol que da lugar al DME (Ec. 1.2); en la segunda etapa, el equilibrio del DME, metanol y agua forman las olefinas ligeras (Ec. 1.3). Por último, en la tercera etapa, las olefinas ligeras producen parafinas, aromáticos, naftenos y olefinas pesadas mediante reacciones de transferencia de hidrógeno, alquilación y policondensación (Ec 1.4) (8).



Las reacciones descritas anteriormente se pueden llevar a cabo en una sola etapa (un único reactor) o en dos etapas (dos reactores). El principal inconveniente del proceso de dos etapas es la limitación por el equilibrio termodinámico en la reacción de síntesis de metanol. Sin embargo, en una única etapa, al acoplar la formación de metanol con su posterior conversión en hidrocarburos en el mismo reactor, las reacciones alcanzan una sinergia que rompe la limitación termodinámica para la síntesis del metanol, dando lugar a una mayor conversión de CO₂ por paso debido al desplazamiento del equilibrio hacia los productos. Por esta razón, y por beneficios económicos, los estudios actuales se centran en la vía de oxigenados en una sola etapa empleando catalizadores bifuncionales (8). A continuación, se detallan algunos catalizadores de interés para la ruta indirecta, clasificados según las etapas del proceso:

- Hidrogenación de CO₂ a metanol:

Actualmente, el metanol producido a escala industrial se obtiene a partir de gas de síntesis, empleando en dicho proceso catalizadores del tipo Cu-ZnO-Al₂O₃. Por otro lado, para la producción de metanol a partir de H₂ y CO₂, la formación de vapor de agua es inevitable (Ecuación 1.1), inhibiendo la reacción y favoreciendo una rápida desactivación del catalizador (45). Por este motivo, es necesario encontrar un catalizador eficiente para

mejorar la estabilidad catalítica y evitar la formación de subproductos no deseados. En la literatura se han descrito y evaluado diferentes tipos de catalizadores alternativos a los sistemas convencionales Cu-ZnO-Al₂O₃ para la obtención de metanol mediante hidrogenación de CO₂. Estos catalizadores se pueden clasificar en tres categorías: (i) catalizadores basados en Cu-ZnO, en los que el componente Al₂O₃ de los sistemas convencionales se reemplaza por otros óxidos de carácter menos hidrófilo como ZrO₂, (ii) catalizadores con metales nobles tales como Pd y Pt como componentes activos, y (iii) materiales basados en óxidos metálicos parcialmente reducibles con vacantes de oxígeno que actúan como centros activos para la activación del CO₂ y la formación de intermedios oxigenados (8,46). Ejemplos de este último tipo de catalizadores son el óxido de indio (In₂O₃) y los óxidos mixtos In₂O₃-ZrO₂ y ZnO-ZrO₂, entre otros. Una característica diferencial de los catalizadores basados en óxidos metálicos parcialmente reducibles respecto a los basados en Cu o en metales nobles es que dan lugar a elevadas selectividades a metanol en un amplio rango de temperaturas (200 – 350 °C).

- Catalizadores para la conversión de metanol a hidrocarburos (MTH):

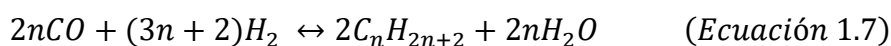
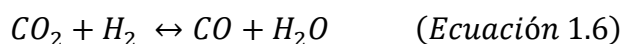
Los catalizadores empleados en la conversión de metanol a hidrocarburos (MTH) son de naturaleza ácida, generalmente de tipo zeolítico, cuyas propiedades catalíticas dependen principalmente de la estructura cristalina, la cual determina el tamaño y conectividad de los microporos, y de la composición química (relación Si/Al, sustitución isomórfica de Al³⁺ por otros elementos trivalentes como Ga³⁺, B³⁺ o Fe³⁺, naturaleza de los cationes de compensación de carga, etc.) que determina, en gran medida, el tipo (Brønsted, Lewis), número y fortaleza de los centros ácidos (8). Según recogen varios estudios, las zeolitas de poro medio (por ejemplo, ZSM-5) producen principalmente hidrocarburos en el rango de la gasolina (C₅-C₁₁) con alto contenido en aromáticos, como en el proceso MTG (*Methanol-to-Gasoline*) desarrollado por Mobil. Por otra parte, las zeolitas y zeotipos de poro pequeño (SSZ-33, SAPO-34) son más adecuadas para la obtención selectiva de olefinas ligeras C₂-C₄ (8,47), proceso generalmente conocido como MTO (*Methanol-to-Olefins*). En el caso particular del silicoaluminofosfato de poro pequeño SAPO-34, su menor acidez respecto al aluminosilicato SSZ-33, ambos con la misma estructura cristalina tipo chabazita (CHA), permite obtener mayores selectividades a olefinas ligeras.

Debido a que la reacción MTH tiene lugar generalmente a temperaturas de 350 – 400 °C, los catalizadores de síntesis de metanol basados en óxidos metálicos parcialmente

reducibles, capaces de producir metanol selectivamente a temperaturas relativamente altas, son más adecuados para combinar con zeolitas/zeotipos en la formulación de catalizadores bifuncionales para la hidrogenación indirecta de CO₂ a hidrocarburos por la ruta de oxigenados.

6.2 Ruta directa

Esta ruta, también conocida como síntesis de Fischer-Tropsch modificada (mSFT), involucra dos etapas catalíticas: (i) RWGS y (ii) SFT, descritas en las ecuaciones 1.6 y 1.7, respectivamente.



Actualmente, los catalizadores más estudiados para la hidrogenación directa de CO₂ a hidrocarburos vía mSFT se basan en Ni, Ru, Co o Fe adecuadamente promovidos y soportados en SiO₂, γ -Al₂O₃, TiO₂ y materiales carbonosos. De entre ellos, los basados en Fe y Co son los que dan lugar a mayores selectividades a hidrocarburos C₂₊ mientras que los de Ni favorecen la formación de metano (C₁) (8). Para la reacción de SFT tradicional (empleando gas de síntesis como alimentación) se utilizan generalmente catalizadores basados en Co, por su baja actividad para la reacción RWGS y elevada selectividad a hidrocarburos de cadena larga (C₅₊). Sin embargo, cuando la alimentación es una mezcla de CO₂ e H₂, los catalizadores basados en Fe son más adecuados que los de Co ya que los primeros poseen una mayor actividad para la reacción RWGS además de favorecer la formación de hidrocarburos superiores en detrimento de metano (44).

A continuación, se describirán en profundidad los catalizadores para ruta mSFT, en especial los catalizadores basados en Fe, cumpliendo así uno de los objetivos del presente TFM.

7. Catalizadores para la ruta mSFT

Como se ha comentado anteriormente, los catalizadores basados en Fe son más económicos y adecuados para la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos C₅₊, precursores de combustibles líquidos, que los basados en Co y Ru (8). La conversión, selectividad y

estabilidad en función del tiempo de los catalizadores basados en Fe depende de diversos factores, entre los que destacan la composición química, el método de preparación, la presencia y naturaleza de promotores, el empleo de soportes y las condiciones de reacción (8).

Los catalizadores para la SFT tienden a desactivarse con el tiempo, debido principalmente a dos razones: (i) por envenenamiento por azufre, y (ii) por el agua producida como subproducto en las reacciones de RWGS y SFT, a través de la reoxidación de la fase activa y la sinterización de los cristalitos, cuando se opera en condiciones de baja temperatura (220-250 °C). Una de las ventajas principales de los catalizadores basados en Fe es su bajo coste, lo que favorece su relevo periódico para mantener constante las conversiones y selectividades del proceso (48).

La preparación de catalizadores basados en Fe para los procesos de hidrogenación de CO₂ puede llevarse a cabo de dos maneras distintas principalmente: (i) por precipitación en su forma másica o (ii) por impregnación de precursores metálicos adecuados sobre soportes (catalizadores soportados). Generalmente, los procedimientos incluyen un paso de calcinación, dando lugar a la formación de óxidos de hierro. A continuación, se discuten los aspectos más relevantes de los catalizadores para la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos basados en Fe, tanto en su forma másica como soportada.

7.1 Catalizadores másicos basados en Fe

Tal y como se ha mencionado, los catalizadores basados en Fe son más activos para la reacción RWGS y SFT que los catalizadores basados en Co. Pero, además, los hidrocarburos obtenidos con los catalizadores basados en Fe tienen un mayor contenido olefínico (8). Los catalizadores de Fe no promovidos convierten el CO₂ con una baja selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga, y muestran una alta selectividad a productos no deseados, tales como CH₄. Por este motivo, es necesaria la incorporación de promotores adecuados para favorecer el ajuste y optimización de la distribución de productos, así como para mejorar la estabilidad de los mismos (8). Existen múltiples parámetros que se pueden estudiar para maximizar la actividad y selectividad a los productos deseados. A continuación, se detallan algunos parámetros susceptibles de estudio, así como su influencia en el comportamiento catalítico en la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos.

7.1.1 Promotores

Los promotores son componentes del catalizador que mejoran la actividad, selectividad y/o estabilidad de las fases activas en una reacción catalítica determinada. Éstos pueden actuar como promotores electrónicos, estructurales, o ambos. Por un lado, los promotores electrónicos tienen la capacidad de donar o quitar densidad de electrones y, de esta forma, modificar las propiedades electrónicas de las fases activas y, en consecuencia, sus propiedades catalíticas. Por otro lado, los promotores estructurales son aquellos que influyen en la estabilidad y el desarrollo de la fase activa del catalizador, así como en una mejora de la dispersión en el caso de los catalizadores soportados (25,43).

En el caso de los catalizadores de Fe para la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos, los promotores más estudiados han sido metales alcalinos (principalmente Na y K) y óxidos de metales de transición (Mn, Cu, Co, Zn) y de tierras raras (Ce) (8,49). Entre ellos, el K es probablemente el promotor que produce mayores beneficios en cuanto a la actividad y selectividad del catalizador ya que tiene la capacidad de promover las dos reacciones involucradas en el proceso global (RWGS y SFT) (50). El K actúa como promotor electrónico modificando la adsorción y la energía de enlace de los reactantes (CO₂, CO, H₂). Por una parte, promueve la adsorción de CO y disminuye la energía del enlace C-O favoreciendo su disociación y, por otro lado, su carácter básico favorece la adsorción y disociación de CO₂ en la reacción RWGS, acelerando el proceso de carburización del Fe y el suministro eficiente de CO para las reacciones de crecimiento de cadena en la etapa posterior de SFT. Al mismo tiempo, el K disminuye la capacidad de adsorción de H₂ y, en consecuencia, la hidrogenación secundaria de olefinas. Como resultado de estos efectos, la promoción de Fe con K resulta en una mayor selectividad a hidrocarburos de cadena larga y a olefinas minimizando la formación de metano (5, 8, 49, 51). Por otra parte, la promoción con Na conduce a efectos similares a los observados con K (8, 52), aunque su efecto promotor es, en general, menos acusado. La Tabla 3 muestra los resultados catalíticos de un catalizador másico de Fe sin promover, y su homólogo promovido con K (contenido del alcalino: 5 % en peso), para la hidrogenación de CO₂ a 340 °C (1).

Tabla 3. Efecto de la promoción con K en el comportamiento catalítico de un catalizador másico de Fe en la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos. Condiciones de reacción: 340 °C, 2.0 MPa, H₂/CO₂ = 3 (1).

Catalizador	Conv. (%)	Sel. CO (%)	Selectividad (%)			
			CH ₄	C ₂ ^o -C ₄ ^o	C ₂ ⁻ -C ₄ ⁻	C ₅₊
Fe	5.6	12.0	62.0	38.0	0	0.9
K/Fe	38.0	7.3	21.0	14.0	34.0	30.0

Los resultados muestran que la adición de K al catalizador de Fe produce un aumento significativo de la conversión de CO₂ y de la selectividad a olefinas ligeras (C₂-C₄) y a hidrocarburos líquidos (C₅₊) en detrimento de CO y CH₄. Estos resultados resaltan la importancia de promover adecuadamente el catalizador de Fe para favorecer la formación de hidrocarburos de valor añadido, tal y como se ha explicado anteriormente.

Otro de los promotores más comunes en los catalizadores de Fe es el Cu. La adición de Cu facilita la reducción del óxido de hierro, aumentando la conversión de CO₂ sin afectar significativamente la selectividad del catalizador (8). El Cu tiene la capacidad de proveer de centros activos para adsorber disociativamente H₂ una vez esté en su estado metálico. Recientemente, investigadores dirigidos por Choi publicaron el estudio de un nuevo catalizador que fue preparado mediante la reducción de CuFeO₂ y posterior carburización *in situ* para formar la fase activa en la etapa de SFT que da lugar a la formación de hidrocarburos (χ -Fe₅C₂). Este catalizador, además de exhibir una selectividad a CH₄ realmente baja (2-3 %), es capaz de producir hidrocarburos líquidos (C₅₊) con una selectividad de ~ 65% , las condiciones de reacción fueron 300 °C, 10 bar, 1800 ml h⁻¹ g_{cat}⁻¹, H₂/CO₂ = 3) (8).

Por otro lado, la adición de Mn como promotor del Fe inhibe la formación de CH₄ al tiempo que incrementa la relación olefina/parafina durante la hidrogenación de CO₂. El Mn es conocido por ser un promotor tanto estructural como electrónico (25), el cual facilita la reducción del catalizador, mejora la dispersión, ayuda a la carburización del Fe y aumenta la basicidad superficial del catalizador. La concentración de Mn es un parámetro importante a considerar en la optimización del catalizador, ya que concentraciones excesivamente elevadas pueden bloquear los centros activos de Fe en la

superficie y producir un efecto negativo en la actividad y selectividad a hidrocarburos. En este sentido, Dorner y col. encontraron un comportamiento óptimo para una concentración de Mn del 12% en peso en un catalizador de Fe (17% en peso) soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (53).

El óxido de cerio (CeO_2) es otro de los promotores utilizados en los catalizadores de Fe para la obtención de hidrocarburos a partir de CO_2 e H_2 . Por ejemplo, en otro estudio publicado por Dorner y col. se observó un aumento del 22% en la conversión de CO_2 y un ligero aumento de la selectividad a olefinas tras la adición de CeO_2 a un soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente a la incorporación de las fases activas Fe-Mn-K (54).

También se ha reportado que los catalizadores basados en Fe promovidos con óxidos de Zn y Cr conducen a mejoras en la conversión de CO_2 . El ZnO tiene la capacidad de aumentar basicidad del catalizador, favoreciendo la adsorción y activación del CO_2 , además de conducir a una mayor selectividad a olefinas ligeras $\text{C}_2\text{-C}_4$ (8).

7.1.2 Fases y centros activos

El estudio de la naturaleza de los centros activos en los catalizadores basados en Fe es un aspecto complejo que todavía se encuentra en constante investigación debido al carácter dinámico de estos catalizadores por el cual las fases de Fe presentes evolucionan con el tiempo en condiciones de reacción (55). No obstante, muchos de los estudios reportados coinciden en que la fase magnetita del hierro (Fe_3O_4) es determinante para la reacción de RWGS, mientras que el carburo de hierro ($\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$) es responsable de la hidrogenación de CO a hidrocarburos (SFT). Aunque en condiciones de reacción coexisten diferentes fases de carburo de hierro, varios estudios han demostrado que la fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ es la más activa para la formación de hidrocarburos (8,25). Anteriormente se ha mencionado que, independientemente del tipo de catalizador preparado (másico o soportado), se obtiene un óxido de hierro, generalmente Fe_2O_3 (hematita), tras una calcinación controlada en aire. Posteriormente, durante el tratamiento de reducción con H_2 a temperaturas moderas-altas (350 – 450 °C) tiene lugar una reducción secuencial de Fe_2O_3 a Fe^0 con la formación intermedia de magnetita (Fe_3O_4) y FeO ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$), tal y como se puede apreciar en la Figura 5 (14,49,56,57). La transformación directa de óxidos de hierro en carburos también es posible mediante tratamientos de activación con CO o mezclas H_2/CO . Durante la operación catalítica, las fases evolucionan hacia la coexistencia de varios óxidos y carburos de Fe. Las fases activas que se forman dependen de las

condiciones de activación, que incluye parámetros como la atmósfera de tratamiento (H_2 , CO , $CO+H_2$) y la temperatura (58, 59, 60).

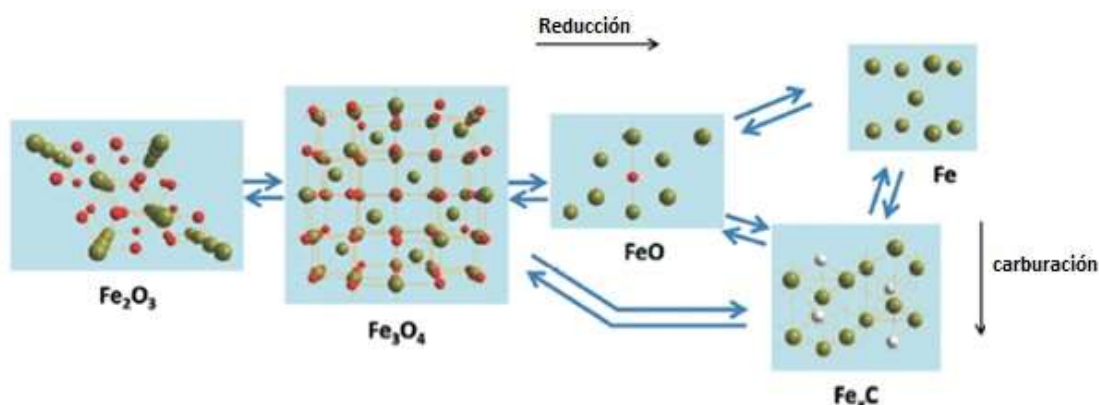


Figura 5. Esquema de las transformaciones observadas entre diferentes fases de hierro durante la hidrogenación de CO_2 .

Hakim utilizó la teoría funcional de la densidad (DFT) para estimar la naturaleza de las fases de Fe y expuso que la superficie de la magnetita Fe_3O_4 que se encuentra en plano muy estable (111) tenía la capacidad de activar el CO_2 (25,61). La magnetita es un óxido tipo espinela que cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (fcc), donde los centros activos son los cationes Fe^{+3} y Fe^{+2} , mientras que los átomos de oxígeno actúan como anión O^{-2} . Para el plano (111) los cationes se comportan como ácidos de Lewis y los átomos de oxígeno, que no están completamente coordinados, actúan como bases de Brønsted. Esto implica que las especies Fe^{2+}/Fe^{3+} y O^{2-} accesibles en la superficie del Fe_3O_4 son los centros activos potenciales para la reducción de CO_2 a CO mediante la reacción RWGS (61). Algunos estudios han sugerido que la formación de Fe_3O_4 ocurre durante el propio proceso catalítico por oxidación de especies de carburo de Fe, generando una fase Fe_3O_4 amorfa (por tanto, no detectable por DRX) superficial catalíticamente activa para la reacción RWGS (61).

La formación de carburos de Fe es el resultado de la inclusión de átomos de carbono en el Fe metálico. La densidad de electrones se transfiere del Fe al C en carburos de hierro y los átomos de H disociados se adsorben prioritariamente en los átomos de carbono de la superficie, mejorando la capacidad de hidrogenación de las superficies de carburo de hierro durante la SFT (14,62).

Las composiciones de carburo de hierro más frecuentes son ϵ -Fe₂C, ϵ' -Fe_{2,2}C, Fe₇C₃, χ -Fe₅C₂, θ -Fe₃C y Fe_xC amorfo. La estabilidad de las distintas fases carburo durante la hidrogenación de CO/CO₂ depende de las condiciones de operación. Es importante recalcar que los carburos de hierro tienden a oxidarse al ser expuestos al aire, incluso tras un tratamiento de pasivación superficial suave, y, por lo tanto, son difíciles de detectar por ciertas técnicas de caracterización, como por ejemplo TEM (14). Aunque en condiciones de reacción coexisten diferentes fases de carburo de hierro, algunos estudios han demostrado que la fase χ -Fe₅C₂ es la más activa para la hidrogenación de CO a hidrocarburos (25).

Un estudio encabezado por Riedel concluyó que el proceso de SFT en un catalizador de Fe estaba compuesto por diferentes episodios de síntesis (I, II, III, IV y V) de carácter cinético que se encontraban asociados con las transformaciones catalíticas en la estructura y composición de las fases de Fe (63), tal como se muestra en la Figura 6 para un catalizador másico Fe/Al/Cu (8, 25). Las fases de hierro del catalizador reducido antes de la reacción consisten, principalmente, en α -Fe (Fe⁰) y Fe₃O₄. A medida que pasa el tiempo, las fases de Fe₃O₄ y Fe₂O₃ se consumen y emerge una nueva fase amorfa, FeO_x, que parece ser activa para la reacción RWGS. La actividad de la SFT comienza con la formación de Fe₅C₂, la cual se considera responsable de la formación de olefinas e hidrocarburos de cadena larga. Este trabajo concluye que las especies de hierro formadas durante la activación dependen del tiempo de exposición al alimento reactivo, la composición del alimento y las condiciones de pretratamiento (41).

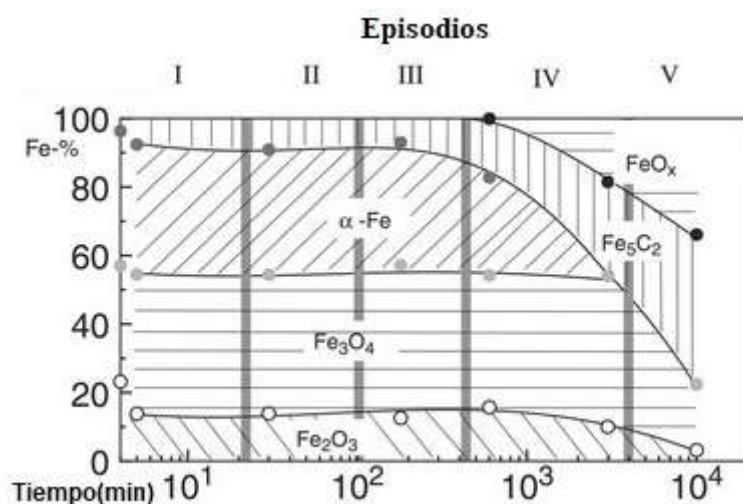


Figura 6. Composición de las fases de hierro en función del tiempo de reacción durante el proceso de hidrogenación de CO_2 en la síntesis de hidrocarburos empleando un catalizador de $\text{Fe}/\text{Al}/\text{Cu}$ ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, 250°C , 10 bares) (8).

Por otro lado, investigaciones recientes han sugerido que los óxidos de hierro también son considerados precursores de las fases catalíticamente activas y, ocasionalmente, como fases inactivas responsables en parte de la desactivación del catalizador (14,58). Otros estudios proponen que las especies de óxido de hierro, como catalizadores de la reacción RWGS, están involucradas en un ciclo catalítico redox, donde el Fe^{+3} se reduce a Fe^{+2} por la hidrogenación y abstracción de los átomos de oxígeno de la superficie, dejando así vacantes de oxígeno en la misma. Las vacantes de oxígeno generadas actúan como centros activos para la activación y reducción del CO_2 mediante la disociación del enlace $\text{C}=\text{O}$, permitiendo así la liberación de CO y el restablecimiento del óxido de Fe^{+3} original (14, 64).

Además de los promotores y las fases activas, el soporte es otro de los parámetros que influyen en el rendimiento de los catalizadores de hierro. Tal y como se ha mencionado anteriormente, este TFM se va a centrar en los catalizadores basados en Fe soportados ya que, como se discutirá a continuación, presentan ciertas ventajas frente a los catalizadores máxicos en la hidrogenación de CO_2 .

7.2 Catalizadores de Fe soportados

Los materiales empleados como soporte en los catalizadores descritos hasta el momento juegan un papel fundamental en la hidrogenación de CO_2 a hidrocarburos. En primer lugar, tienen la capacidad de dispersar las fases activas sobre la superficie e incrementar

el número de centros activos accesibles a los reactantes. En segundo lugar, el soporte puede alterar las propiedades catalíticas de las fases activas soportadas mediante efectos electrónicos relacionados con interacciones metal-soporte (65).

Existen algunos estudios que han demostrado cambios bastante significativos en la distribución de productos al dispersar el Fe en distintos soportes (8). Sin embargo, la gran mayoría de dichos estudios se han llevado a cabo a temperaturas de reacción inferiores a 400 °C, y por tanto no adecuadas en el contexto del proyecto europeo eCOCO2 en el que se enmarca este TFM, como se ha comentado anteriormente.

A continuación, se comentarán los parámetros que más influyen en el comportamiento catalítico de los catalizadores de Fe soportados.

7.2.1 Naturaleza del soporte

Los catalizadores basados en Fe dispersos en diversos soportes muestran variaciones importantes en la selectividad, por lo que una selección adecuada del soporte es clave para el diseño de catalizadores eficientes para la hidrogenación de CO₂ (24,66).

Los soportes más estudiados para los catalizadores basados en Fe son óxidos metálicos porosos tales como γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ y CeO₂, así como diferentes tipos de materiales carbonosos como grafeno, carbono mesoporoso, nanotubos de carbono (CNT – *Carbon Nanotubes*) y estructuras metal-orgánicas (MOF) (67,68).

Entre los materiales nombrados anteriormente, la alúmina (γ -Al₂O₃) destaca por ser uno de los más empleados en catalizadores soportados basados en Fe para la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos (8,32). Para una serie de catalizadores Fe-K/Al₂O₃, Ding y col. estudiaron, mediante FTIR y medidas del punto de carga cero (PZC – *Point of Zero Charge*) del soporte, la influencia de la distribución de grupos hidroxilo de carácter ácido-base sobre la superficie de diferentes alúminas en la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos (69). Estos autores concluyeron que la dispersión del Fe aumenta y su tamaño de partícula disminuye al aumentar el punto de carga cero (PZC) de la Al₂O₃, es decir, al aumentar la concentración de hidroxilos básicos en la superficie. La mayor conversión de CO₂ (54.4%) y selectividad a hidrocarburos de cadena larga C₅₊ (31.1%) se obtuvo para un valor PZC de 8.0, posiblemente por la formación de nanopartículas de Fe₅C₂ de menor tamaño durante la reacción (69).

Un estudio encabezado por Saedi, recopila varios datos experimentales sobre la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos de cadena corta (C₂-C₄). En la Tabla 4 se muestra el efecto de la naturaleza del soporte (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃) así como de la promoción con K en el catalizador Fe/Al₂O₃ (contenido del alcalino: 10 % en peso) sobre la conversión de CO₂ y la selectividad a distintos hidrocarburos (25).

Tabla 4. Efecto del tipo de catalizador en la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos. Condiciones de reacción: 300 °C, 1.0 MPa, H₂/CO₂ = 3 (25).

Catalizador	Conv. (%)	Rend. CO (%)	Selectividad (%)						
			C ₁	C ₂ ⁼	C ₂	C ₃ ⁼	C ₃	C ₄ ⁼	C ₄
Fe/SiO ₂	6.9	4.9	80.9	0	13.7	0.12	4.5	0	1.3
Fe/TiO ₂	11.5	4.1	51.7	0.07	16.7	0.57	14.9	0.51	8.8
Fe/Al ₂ O ₃	22.8	2.6	43.2	0.02	19.1	0.15	17.9	0.11	10.8
Fe-K/Al ₂ O ₃	30.4	12.3	12.7	9.7	1.8	17.0	2.1	16.9	0.28

Según los datos obtenidos, los catalizadores Fe/Al₂O₃ y Fe-K/Al₂O₃ presentan los mejores resultados en cuanto a conversión y selectividad a olefinas ligeras (C₂-C₄) para las condiciones estudiadas, confirmando que tanto la promoción con alcalinos como el empleo de Al₂O₃ como soporte conducen a mejoras importantes en la actividad y selectividad del catalizador de Fe (25,67).

Por otro lado, un estudio liderado por Wang analizó diferentes tipos de soportes para un catalizador de Fe promovido con K, entre los que se encuentran SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, carbono mesoporoso y CNT. Este estudio reveló que el ZrO₂ y la Al₂O₃ dan lugar a una mayor actividad catalítica y selectividad a olefinas ligeras en comparación con el resto de soportes (8,68,51). Los materiales carbonosos estudiados también exhiben una buena actividad catalítica, con un rendimiento a olefinas ligeras tan solo 3 puntos inferior al del ZrO₂, y con una selectividad a hidrocarburos tan solo 2 puntos por debajo de la Al₂O₃ en condiciones de reacción equivalentes. Además, se concluyó que los materiales carbonosos pueden ayudar a la formación de los carburos de Fe considerados como la fase activa en la SFT (52).

Los nanotubos de carbono (CNT) y el grafeno se encuentran entre los soportes carbonosos más adecuados por su elevada estabilidad térmica y química (67). Estudios de Chew y col. empleando CNT dopado con O (ONCT) y N (NCNT) como soporte mostraron una mayor reducibilidad del óxido de Fe cuando se soporta en NCNT en comparación a ONCT (66). Además, en comparación con Fe/CNT, estos autores observaron una menor reducibilidad cuando se utilizó SiO₂ como soporte debido a una interacción FeO_x-soporte más fuerte que inhibe la reducción y carburización de las especies de Fe, dando lugar a un catalizador de menor actividad y mayor selectividad a CO en detrimento de hidrocarburos (66).

7.2.2 Promotores

El efecto de los promotores en los catalizadores basados en Fe soportados es similar al que se ha discutido en el apartado 7.1.1 para catalizadores máxicos. Para ver el efecto de catalizadores soportados promovidos y sin promover, la Tabla 5 presenta los resultados catalíticos a 340-400 °C de diferentes catalizadores (1).

Tabla 5. Efecto de la naturaleza del soporte y de la promoción con K en catalizadores de Fe para la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos. Condiciones de reacción: 2.0 MPa, H₂/CO₂ = 3 (1).

Catalizador	T (°C)	Conv. (%)	Sel. CO (%)	Selectividad (%)			
				CH ₄	C ₂ ^o -C ₄ ^o	C ₂ ⁼ -C ₄ ⁼	C ₅₊
Fe/Al ₂ O ₃	400	48.9	12.4	48.4	2.7	44.2	4.7
Fe-K/Al ₂ O ₃	400	69.6	3.9	16.7	6.5	41.1	35.8
Fe/ZrO ₂	400	32.0	25.0	70.0	29.0	0.1	0.9
Fe-K/ZrO ₂	340	43.0	15.0	18.0	9.2	44.0	27.8

Los resultados de la tabla muestran que tanto la conversión de CO₂ como la selectividad a hidrocarburos C₅₊ aumentan significativamente cuando el catalizador de Fe es promovido y soportado, y en este caso en particular mostró mejores resultados catalíticos el catalizador de Fe promovido con K y soportado en Al₂O₃ (1).

Algunos estudios han reportado que la mejora de las propiedades catalíticas de catalizadores de Fe promovido con K y soportados en Al₂O₃ también se debe a la formación de una fase activa entre el promotor alcalino y el soporte (53). Estos autores

observaron que el K_2O reacciona con la Al_2O_3 formando aluminato de potasio ($KAlO_2$), el cual reacciona con el hidrógeno para formar un hidruro de potasio y aluminio ($KAlH_4$). El hidruro de potasio y aluminio es conocido por su capacidad de adsorber H_2 de forma reversible a temperaturas moderadas (230 – 300 °C), actuando como un reservorio de H_2 y suprimiendo la capacidad de hidrogenación de las especies intermedias C_xH_y en la superficie del catalizador que favorece la formación de olefinas frente a parafinas. Además, la fase del $KAlH_4$ puede actuar como activador del hidrógeno molecular en el proceso catalítico (53,70).

En cuanto a la naturaleza del promotor alcalino en catalizadores de Fe soportados en Al_2O_3 , la promoción con K da lugar a catalizadores más activos en la hidrogenación de CO_2 a hidrocarburos que con Na, lo que se atribuye no solo a las diferencias de basicidad que presentan, sino también a que el K aumenta la adsorción de CO_2 y minimiza la adsorción de H_2 , como demuestran estudios de quimisorción en estos materiales (71).

Desde otra perspectiva, un estudio liderado por Numpilai investigó la importancia de la temperatura de calcinación en un catalizador Fe-Co/K- Al_2O_3 , demostrando que este parámetro determina en gran medida las propiedades fisicoquímicas y, en consecuencia, la actividad y selectividad en la hidrogenación de CO_2 . Un aumento en la temperatura de calcinación produce un crecimiento en el tamaño de partícula de los óxidos metálicos y un menor grado de reducción de los mismos, afectando negativamente la conversión y selectividad a hidrocarburos (70). A la temperatura óptima de calcinación se produce la formación de la fase $KAlO_2$ que ha demostrado que inhibe las reacciones de hidrogenación aumentando la selectividad del catalizador a olefinas ligeras (67). Como conclusión del estudio, se observó que la temperatura de calcinación óptima fue de 400 °C, logrando una conversión de CO_2 de 49 % y una selectividad y rendimiento a olefinas C_2 - C_4 en la fracción de hidrocarburos de 90,6 % y 18,1 %, respectivamente (70).

7.2.3 Influencia de las propiedades texturales del soporte

Las propiedades texturales del soporte ejercen una gran influencia sobre la actividad y selectividad de los catalizadores (66). Las especies de Fe dispersas sobre un soporte poroso muestran mejor estabilidad mecánica y un uso más eficiente de las fases activas en comparación con los catalizadores máscicos (72).

El tamaño de poro y el área específica del soporte determina en gran medida la dispersión y reducibilidad de las fases de Fe y, en consecuencia, influye en el comportamiento

catalítico de los catalizadores. En general, tamaños de poro más pequeños conducen a una mayor dispersión de las partículas metálicas de Fe pero dan lugar a un bajo grado de reducción y carburación durante el proceso de activación del catalizador, mientras que poros más grandes aumentan el tamaño de las partículas de hierro y favorecen su carburación (73). Un tamaño de partícula más pequeño mejoraría el área de superficie específica y los sitios activos expuestos disponibles (67).

Xie y col. observaron que el comportamiento catalítico en la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos de un catalizador de Fe soportado en alúmina se ve afectado por el tamaño de poro del soporte (10). Estos autores concluyen que un tamaño apropiado de poro de la Al₂O₃ es de 7-10 nm, que da lugar a un tamaño de partícula de 5-8 nm para la fase Fe₂O₃ soportada para el cual se obtiene un comportamiento catalítico óptimo en cuanto a conversión de CO₂ y selectividad a hidrocarburos C₅₊ (10).

Un estudio muy reciente dirigido por Hwang compara catalizadores basados en Fe y promovidos con K, soportados en diferentes materiales con propiedades texturales diversas, incluyendo carbón mesoporoso (MPC), carbón activo (AC), Al₂O₃, SiO₂ y TiO₂) (74). En él se concluye que el área superficial de los catalizadores finales depende exclusivamente del tipo de soporte empleado y que, en líneas generales, soportes con mayor volumen de poro conducen a la formación de partículas metálicas más pequeñas y, por tanto, a una mejora en la dispersión de las fases activas.

Además, este estudio comparó más en detalle dos catalizadores soportados en dos tipos de carbón con distintas propiedades texturales (FeK/MPC y FeK/AC). A pesar de que ambos catalizadores mostraron una distribución de hidrocarburos líquidos bastante similar, la conversión de CO₂ (50.6 % y 37.5 %, respectivamente) y la selectividad a hidrocarburos de cadena larga C₅₊ (44.5 % y 34.6 %, respectivamente) era sustancialmente diferente. Se observó que, a pesar de que el catalizador FeK/AC exhibe un área superficial mayor (632.55 m²/g frente a 91.22 m²/g), aproximadamente el 74 % del volumen de sus poros corresponde a microporos, mientras que más del 97 % de los poros del catalizador FeK/MPC son mesoporos. La mayor actividad y selectividad a hidrocarburos de cadena larga del catalizador soportado en el carbón mesoporoso respecto al microporoso se explica por un aumento en la velocidad de difusión de los productos en el primero, tal como se verificó mediante un estudio de la cinética de difusión en ambos materiales utilizando n-hexano como molécula representativa de hidrocarburos en el rango de la gasolina. El estudio concluye, por tanto, que el tamaño de

los poros del soporte puede tener una mayor influencia sobre el comportamiento catalítico que el área superficial.

8. Conclusiones

El aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera afecta de manera negativa al medio ambiente, debido al enorme impacto que ejerce sobre el calentamiento global y sus consecuencias en el cambio climático. Por este motivo, la disminución de las emisiones de CO₂ a la atmósfera es de suma importancia. Las tecnologías CCU podrían jugar un papel importante en la mitigación del cambio climático, con ayuda de diferentes procesos para un uso más eficiente de energía, así como el empleo de energías renovables. La utilización de CO₂ para la producción de combustibles y productos químicos a través de la hidrogenación catalítica es una de las tecnologías CCU que más interés ha suscitado entre la comunidad científica.

La producción de combustibles líquidos alternativos mediante hidrogenación de CO₂ puede llevarse a cabo a través de dos rutas: (i) ruta indirecta, a través de productos intermedios (MeOH/DME, olefinas de cadena corta C₂-C₄) o (ii) ruta directa, también conocida como síntesis de Fischer-Tropsch modificada (mSFT). Esta última ruta permite la conversión directa de CO₂ en hidrocarburos de valor añadido, tales como olefinas C₂-C₄ e hidrocarburos C₅-C₂₀ precursores de combustibles líquidos sintéticos, a través de las siguientes dos etapas catalíticas: 1) la conversión de CO₂ a CO mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) y 2) la posterior hidrogenación de CO a hidrocarburos a través de la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch (SFT).

En cuanto a los catalizadores utilizados en esta ruta, los basados en Fe, tanto en su forma másica como soportados, y adecuadamente promovidos (generalmente con metales alcalinos como K) representan la opción más interesante para la ruta mSFT, ya que son activos para las reacciones RWGS y SFT. Por tanto, el desarrollo de catalizadores eficientes basados en Fe es un factor fundamental para la viabilidad e implementación industrial del proceso de hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos. Los catalizadores basados en Fe dispersos en diferentes soportes están suscitando un gran interés por la comunidad científica actualmente, debido a sus principales ventajas frente a los catalizadores en su forma másica: (i) mejoran la dispersión de las fases de hierro,

incrementando el número de centros activos accesibles a los reactantes, (ii) permiten modular las propiedades catalíticas de las fases activas soportadas mediante el control de las interacciones metal-soporte.

De entre los soportes estudiados en el estado del arte, se ha sugerido que la Al_2O_3 es uno de los más interesantes para los catalizadores basados en Fe ya que evita una sinterización extensiva de las fases activas debido a las fuertes interacciones metal-soporte, además de que la Al_2O_3 forma una fase catalíticamente activa con el catalizador. El catalizador a base de Fe promovido en K y soportado en Al_2O_3 ha mostrado mejores rendimientos catalíticos en la literatura. En general, estos catalizadores, como ya se ha anticipado anteriormente, se han estudiado a temperaturas de reacción comprendidas entre 300 y 340 °C, y por tanto inferiores a la temperatura mínima (400 °C) requerida para una operación óptima del reactor de membrana co-iónica en el que se en el catalizador se debe integrar según está contemplado en el proyecto europeo eCOCO2. Por este motivo, se ha llevado a cabo una propuesta de investigación para el desarrollo de catalizadores capaces de trabajar a temperaturas de 400 °C, ofreciendo una alta selectividad a los productos deseados. A continuación, se detalla dicha propuesta de investigación, y se presentan los resultados preliminares que pudieron llevarse a cabo antes del inicio de la pandemia mundial por COVID-19.

9. Propuesta de investigación

Teniendo en cuenta el análisis bibliográfico anterior, en el presente TFM se propone estudiar catalizadores de Fe soportados en diferentes materiales porosos de alta superficie específica, con el fin de dispersar de forma eficaz las fases activas y así maximizar la cantidad de centros activos expuestos en la superficie del catalizador y, consecuentemente, la actividad catalítica para la hidrogenación de CO_2 a hidrocarburos. Comúnmente, este tipo de catalizadores de Fe se preparan en forma másica mediante procesos de (co)-precipitación, dando lugar a materiales con baja área específica y, por consiguiente, con limitada concentración de centros activos accesibles en la superficie. Para ello, en este TFM se propone preparar, caracterizar y evaluar el comportamiento catalítico de distintos catalizadores soportados de Fe promovidos con metales alcalinos

(Na, K) y, adicionalmente, con metales de transición (Mn, Co, etc.). Entre otros parámetros, se investigará la influencia de la naturaleza química (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , materiales carbonosos, etc.) y porosidad del soporte, la concentración de fases activas soportadas y las condiciones de activación del catalizador sobre su actividad, selectividad y estabilidad en la hidrogenación directa de CO_2 a hidrocarburos. El empleo de soportes de distinta naturaleza química permitirá modular la fortaleza de la interacción metal-soporte con el fin de conseguir un balance óptimo entre la dispersión/tamaño de partícula de las fases activas de Fe y la reducibilidad de las mismas. Esta estrategia podría conllevar a alcanzar un óptimo entre la densidad de centros activos accesibles y la relación entre especies de óxido y carburo de Fe (centros activos para las reacciones RWGS y FTS, respectivamente) durante la reacción catalítica y, en consecuencia, a un catalizador con mayor actividad y selectividad a los hidrocarburos de interés.

10. Estudios experimentales preliminares

Dada las circunstancias de emergencia sanitaria del presente año, la propuesta de investigación no pudo ser completada desde el punto de vista experimental. No obstante, en esta sección se presentan los estudios experimentales preliminares que pudieron llevarse a cabo satisfactoriamente hasta el momento del confinamiento domiciliario y el consecuente cierre del acceso a los laboratorios del ITQ por la pandemia de Covid-19. En concreto, los trabajos realizados comprenden los siguientes aspectos:

- 1) Estudio de la influencia del método de impregnación (volumen de poro vs. exceso de disolvente) en catalizadores de Fe promovido con K soportados sobre una alúmina comercial de alta pureza (Puralox TH 100/150).
- 2) Síntesis y caracterización de una alúmina de elevada superficie específica y morfología de nanofibras como soporte alternativo a las alúminas de porosidad y morfología convencional.

Los resultados experimentales obtenidos se presentan y discuten en los siguientes apartados.

10.1. Síntesis de soportes y catalizadores

10.1.1. Preparación de catalizadores Fe-K soportados en γ -Al₂O₃ convencional

Los catalizadores soportados de Fe promovidos con K se prepararon utilizando el método de co-impregnación, empleando las cantidades de precursores metálicos necesarias para obtener una carga de 20% en peso de Fe y una relación atómica K/Fe = 1,0 (valores nominales). Los precursores de Fe y K fueron Fe(NO₃)₃·9H₂O (Sigma-Aldrich, pureza > 99%) y KNO₃ (Probus SA Badalona, pureza > 99%), respectivamente. En esta primera etapa experimental del TFM se estudió la influencia del método de impregnación de los precursores de Fe y K sobre una γ -Al₂O₃ comercial de alta pureza (Puralox TH 100/150) suministrada por Sasol. El objetivo fue determinar el método de impregnación más adecuado para dispersar eficazmente los precursores de las fases activas y, en su caso, aplicarlo en la preparación de otros catalizadores soportados contemplados en la propuesta de trabajo de este TFM. Específicamente, se emplearon los métodos de impregnación a volumen de poro (también denominado comúnmente “impregnación a humedad incipiente”) e impregnación en exceso de disolvente. Las condiciones experimentales de los procedimientos de impregnación empleados se describen a continuación.

- **Co-impregnación a volumen de poro**

Para esta metodología se determinó, en primer lugar, la cantidad de agua (por gramo de soporte) necesaria para llenar los poros de la γ -Al₂O₃ (Puralox TH 100/150) previamente secada en estufa a 80 °C durante aproximadamente 15 h. Los precursores metálicos (nitratos de Fe y K) se disolvieron en la cantidad de agua requerida según se determinó en el paso anterior, teniendo en cuenta la cantidad de agua contenida en las sales metálicas comerciales. Para la completa disolución de los precursores fue necesario calentar la disolución a una temperatura de 40 °C bajo agitación. Posteriormente, la disolución impregnante se añadió gota a gota a la γ -Al₂O₃ mezclando homogéneamente el sólido y el líquido con una espátula hasta el llenado completo de los poros. Tras la impregnación, el sólido se secó en una estufa a 110 °C durante toda la noche (aprox. 15 h) y finalmente se calcinó a 500 °C durante 6 h en flujo de aire (200 mL/(g·min)) empleando una rampa de calentamiento de 1°C/min. Este catalizador se denominó Fe-K/Al₂O₃-PX-vp.

- **Co-impregnación en exceso de disolvente**

En este método se utilizó un volumen de disolución impregnante de 40 mL por gramo de soporte. Inicialmente, se disolvieron en agua las cantidades de precursores ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y KNO_3) necesarias para conseguir un contenido nominal de Fe del 20% en peso y una relación atómica $\text{K/Fe} = 1$. Seguidamente, se adicionó la alúmina a la disolución de precursores en un matraz esférico y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 1 h. Posteriormente se procedió a eliminar lentamente y de forma controlada el disolvente (agua) en un rotavapor, aumentando gradualmente la temperatura desde ambiente hasta 40 °C a vacío. Una vez evaporada el agua, la muestra se secó en estufa a 110 °C durante ~ 15 h y se calcinó en flujo de aire (200 mL/(g·min)) a 500 °C durante 6 h, con una rampa de calentamiento de 1°C/min. La nomenclatura utilizada para este catalizador fue Fe-K/Al₂O₃-PX-rot.

10.1.2. Síntesis de γ -Al₂O₃ con morfología de nanofibras

La síntesis de alúmina con morfología de nanofibras se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito previamente en la literatura (76). Para ello, inicialmente se preparó una disolución 0,2M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Scientific, pureza $\geq 98\%$) en agua desionizada y se añadió lentamente (1 mL/min) a una disolución reguladora NH_4Cl (2M)/ NH_4OH (2M) de pH ~ 10. La mezcla se mantuvo bajo agitación de 250 rpm durante 1 h (pH final = 9,4), formándose un precipitado blanco de $\text{Al}(\text{OH})_x$. El precipitado formado se filtró y lavó exhaustivamente con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 6-7 y ausencia de cloruros en las aguas de lavado. Seguidamente, la torta de precipitado se mezcló con el surfactante no-iónico Tergitol 15-TS-7 ($\text{C}_{11-15}\text{H}_{23-31}\text{O}(\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{O})\text{H}$, Sigma Aldrich) y agua desionizada en una relación molar $\text{Al}(\text{OH})_3$:surfactante: H_2O de 1:0,4:12,5. La mezcla, de pH ~ 7, se agitó vigorosamente con ayuda de un motor de agitación vertical durante 2 h. Posteriormente, la mezcla se introdujo en un autoclave revestido de Teflón y se sometió a un tratamiento hidrotérmico en estático a 100 °C durante 48 h. El sólido resultante se diluyó en agua desionizada y alcalinizada con NH_3 (25% en peso) hasta pH ~ 9 y se separó por centrifugación a 12000 rpm durante 30 min. Finalmente, el material obtenido se secó en una placa en campana extractora durante 12 h y se calcinó en flujo de aire a 500 °C durante 20 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. La alúmina nanofibrosa obtenida se ha denominado Al₂O₃-NF en este trabajo.

10.2. Técnicas de caracterización

Los materiales preparados se caracterizaron mediante distintas técnicas con el fin de determinar sus principales propiedades físico-químicas.

10.2.1. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

Esta técnica provee información sobre la estructura cristalina de los materiales. La difracción de rayos X (DRX) se fundamenta en el estudio de la radiación difractada en un sólido que es incidido con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable, de acuerdo a la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} * \text{sen}(\theta) \quad \text{Ecuación 1.6}$$

donde n es el orden de difracción, siendo este un número mayor a 1, λ es la longitud de onda usada en la difracción de rayos X, d_{hkl} es la distancia entre los planos de la red cristalina (espaciado interplanar), la cual presenta índices de Miller (hkl), y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra.

En este TFM esta técnica se ha aplicado para identificar las fases cristalinas presentes en los soportes y en los catalizadores de Fe-K, tanto en su estado calcinado como después de su uso en la reacción de hidrogenación de CO₂. Además, mediante esta técnica también se determinó el tamaño medio de las principales fases cristalinas empleando la ecuación de Scherrer. Los difractogramas de las muestras en polvo se adquirieron a temperatura ambiente en un difractómetro PANanalytical Cubix empleando la radiación monocromática correspondiente a la línea K α -Cu filtrada por níquel ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), operando a 40 kV y 45 mA.

10.2.2. Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Esta técnica proporciona información de forma cuantitativa de la composición de la mayoría de elementos presentes en la tabla periódica, incluso en elementos que se encuentren en bajas concentraciones. Para el análisis de las muestras (aprox. 20 mg en polvo) se utilizó un espectrofotómetro Varian 715-ES. Esta técnica se empleó para determinar el contenido de Fe y K en los catalizadores calcinados.

10.2.3. Adsorción de nitrógeno

Esta técnica proporciona información de las propiedades texturales de los materiales a partir de las isothermas de adsorción y desorción empleando nitrógeno como adsorbato a

la temperatura de -196°C . En este estudio, las isotermas de adsorción de N_2 se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2000 empleando aproximadamente 250 mg de muestra previamente tamizada a un tamaño de pellet de 0,20 - 0,40 mm. La determinación de la superficie específica se realizó aplicando el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET), el cual considera dos hipótesis: (i) la superficie del adsorbente es uniforme y sin poros, y (ii) las moléculas del gas se adsorben en capas sin tener en cuenta las interacciones con las demás moléculas. La distribución de tamaños de poro y el diámetro medio de poro (D_{poro}) se obtuvieron mediante el modelo desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), y el volumen de poros (V_p) se determinó a partir de las isotermas de desorción para poros comprendidos entre 1,7 y 30 nm.

10.2.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En este TFM se empleó la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM) para verificar la morfología nanofibrosa de la alúmina Al_2O_3 -NF sintetizada. Las medidas de TEM se llevaron a cabo en un microscopio JEM 2100F de JEOL operando a 200 kV. Previamente, la muestra se dispersó homogéneamente en diclorometano y se dejó decantar durante unos minutos. Seguidamente se tomó una gota de la parte superior de la suspensión y se depositó en una rejilla de cobre recubierta por una capa agujereada de carbono. La rejilla se dejó secar en una campana durante aproximadamente 5 horas hasta la evaporación del disolvente, tras lo cual se llevó al microscopio para su análisis.

10.3. Ensayos catalíticos

10.3.1. Sistema de reacción

Los ensayos de hidrogenación de CO_2 se realizaron en un reactor continuo de lecho fijo diseñado y construido en el Instituto de Tecnología Química (ITQ). En la Figura 7 se presenta de forma esquemática el sistema de reacción empleado. Éste se puede dividir en tres secciones principales: (i) alimentación, (ii) reacción y (iii) análisis de productos. La sección de alimentación consta de dos caudalímetros másicos, uno para Ar puro y otro para la mezcla de gases de alimentación ($22\%\text{CO}_2:68\%\text{H}_2:10\%\text{Ar}$, % molares), dos válvulas anti-retorno aguas-abajo de los mismos, un manómetro hidráulico y una válvula de seguridad conectada con una salida de venteo. Se utilizan cilindros de alta presión (150 bar) para alimentar los gases al reactor mediante los correspondientes caudalímetros másicos. La sección de reacción consta de dos partes: (i) un reactor tubular de acero

inoxidable 310 de 13 mm de diámetro interno y (ii) una línea de *bypass* que permite analizar los gases en el cromatógrafo de gases en línea sin pasar por el reactor. El reactor se calienta mediante dos resistencias de 600 W conectadas a sendos controladores de temperatura (Philips KS40) con ajuste PID, de forma que cada resistencia permita controlar la temperatura en la mitad superior e inferior, respectivamente, del lecho catalítico. La presión del sistema se controla mediante una válvula BPR (*Back Pressure Regulator*) situada a la salida del reactor, entre las trampas de condensación de líquidos y el cromatógrafo de gases en línea. El reactor contiene en su interior a lo largo de su eje longitudinal una vaina de acero inoxidable 316 de 3 mm de diámetro externo que aloja tres termopares tipo K (aleación Inconel® 600, diámetro 0,5 mm). Dos de los termopares se sitúan centrados en la parte superior e inferior, respectivamente, del lecho catalítico y están ligados a los sistemas de control PID de las respectivas resistencias calefactoras. El tercer termopar no está asociado a ningún sistema de control y puede desplazarse libremente a lo largo del eje vertical de la vaina. Este termopar móvil se emplea para medir el perfil de temperatura durante la reacción, garantizando un gradiente de temperatura homogéneo (± 1 °C) en todo el lecho de catalizador. Finalmente, la sección de análisis de productos consta del sistema de regulación de presión BPR, líneas calefactadas (175-200 °C) de unión de la salida del reactor con el cromatógrafo de gases y, por último, una línea de venteo. Además, el sistema cuenta con una línea auxiliar de N₂ para purgar la línea que une la válvula BPR con el cromatógrafo de gases.

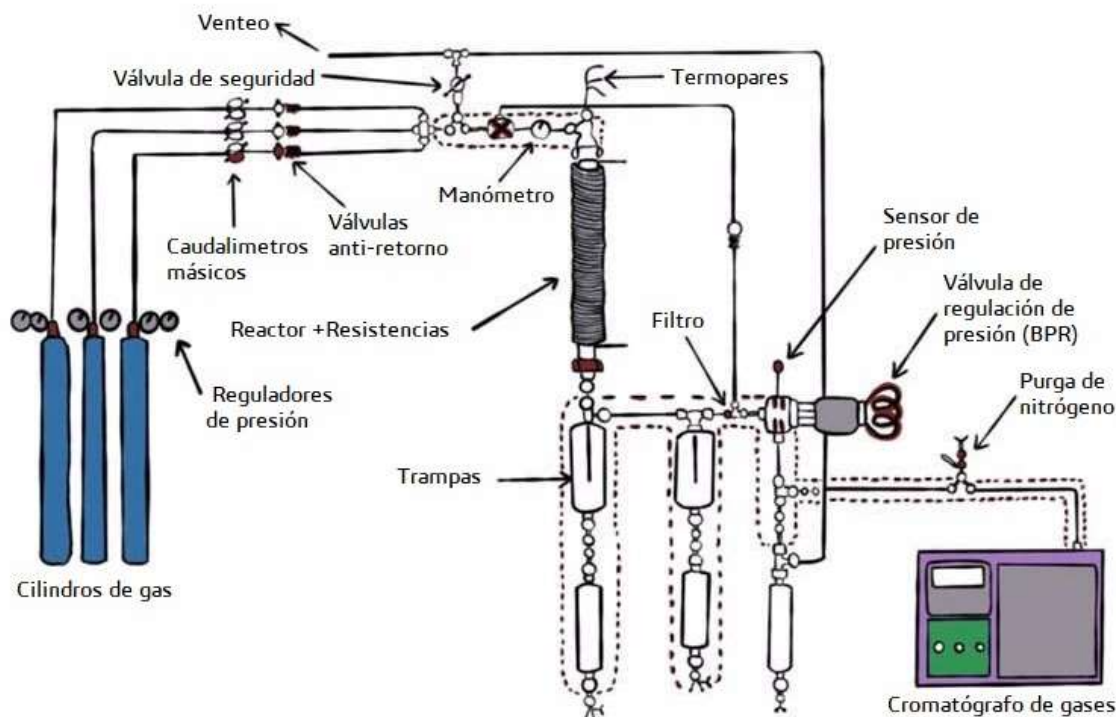


Figura 7. Esquema del sistema de reacción empleado en los experimentos de hidrogenación de CO_2 .

10.3.2. Procedimiento experimental

✓ Carga del reactor

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo empleando 1,0 g de catalizador con una granulometría de 0,20 - 0,40 mm, previamente mezclado y homogeneizado con gránulos de SiC (0,6 – 0,8 mm) hasta completar un volumen de lecho catalítico de 5,0 mL. Una vez introducido el catalizador y sellado el reactor, se comprueba la estanqueidad del sistema presurizando el reactor con Ar puro a una presión de 40 bar.

✓ Condiciones de activación del catalizador y de reacción

La activación de los catalizadores reportados en este estudio se realizó in situ (en el propio reactor) en flujo de H_2 (200 mL/(g_{cat}·min)) a una temperatura de 400 °C durante 8 h a presión atmosférica, empleando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. A continuación, se disminuyó la temperatura en el reactor a 100 °C. Una vez alcanzada esa temperatura se paró el flujo de H_2 y se empezó a alimentar al reactor la mezcla de gases reactantes con la siguiente composición molar: 22% CO_2 , 68% H_2 y 10% Ar (utilizado

como patrón interno para los análisis cromatográficos). En ese momento se aumentó gradualmente la presión hasta 30 bar y se aumentó la temperatura hasta alcanzar la temperatura de reacción de 400 °C (rampa de calentamiento de aprox. 10 °C/min), momento en el cual se considera el inicio de la reacción (tiempo cero). Todos los experimentos se realizaron a una velocidad espacial (GHSV), referida a la masa Fe en el lecho catalítico, de 23.7 L/(g_{Fe}·h). La duración de los ensayos catalíticos fue de aprox. 8 h, tiempo durante el cual se realizaron análisis periódicamente (aprox. cada 90 min) de los productos de reacción en un cromatógrafo de gases situado en línea a la salida del reactor (Figura 7).

✓ Análisis de productos

Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian 450GC en línea con el reactor. El cromatógrafo consta de un conjunto de 3 columnas empaquetadas (una Tamiz Molecular 13X y dos columnas Porapak HaysepQ), una columna capilar (CP-Sil 5 CB, 25 m) y dos detectores (TCD y FID). El sistema de columnas empaquetadas permite separar y cuantificar en el detector TCD los gases permanentes (CO, CO₂, Ar y CH₄), mientras que la columna capilar, conectada al detector FID, permite analizar compuestos oxigenados e hidrocarburos desde C₁ hasta C₂₀. Los hidrocarburos más pesados se recogen, junto con el agua formada en la reacción, en dos trampas consecutivas situadas a la salida del reactor (Figura 7), la primera a 150 °C y la segunda a 70 °C, ambas a la presión de trabajo (30 bar). Los hidrocarburos condensados se separan del agua, se pesan, se diluyen con CS₂ y se analizan, una vez finalizada la reacción, en un cromatógrafo de gases Varian 450GC SIMDIS. Los productos de reacción fueron identificados empleando patrones comerciales o mezclas de compuestos puros de composición conocida. Los balances de masa de carbono en los experimentos catalíticos incluidos en este TFM fueron de 100% (± 2%).

La conversión de CO₂ (X_{CO₂}), las selectividades globales (S_i), en base carbono, a CO, hidrocarburos (HCs) y alcoholes (ROH), y el balance de carbono (BC) se calcularon mediante las ecuaciones 1.8 , 1.9 , y 1.10 , respectivamente.

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{F_{CO_2 in} - F_{CO_2 out}}{F_{CO_2 in}} \cdot 100 = \frac{\left[\frac{A_{CO_2}}{A_{Ar}} \right]_{in} - \left[\frac{A_{CO_2}}{A_{Ar}} \right]_{out}}{\left[\frac{A_{CO_2}}{A_{Ar}} \right]_{in}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1.8}$$

$$S_i(\%) = \left[\frac{F_i^{out} \cdot N(C)_i}{\sum_i (F_i^{out} \cdot N(C)_i)} \right] \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1.9}$$

$$BC (\%C) = \left[\frac{\sum_i (F_i^{out} \cdot N(C)_i)}{F_{CO_2}^{in}} \right] \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1.10}$$

donde F_{CO_2in} y F_{CO_2out} representan los caudales molares de CO_2 a la entrada y a la salida del reactor, respectivamente, A_{CO_2} y A_{Ar} las áreas bajo los picos cromatográficos de CO_2 y Ar, respectivamente, en el detector TCD de los análisis en línea, F_i^{out} el flujo molar del producto i , y $N(C)_i$ el número de átomos de carbono del producto i .

La distribución de hidrocarburos (en base carbono) agrupados por fracciones (C_1 , C_2 - C_4 y C_{5+}), así como la proporción de hidrocarburos en el rango del jet fuel (C_8 - C_{16}) dentro de la fracción C_{5+} (jet fuel/ C_{5+}), se calculó combinando los análisis en línea y el de los hidrocarburos condensados en las trampas, en el detector tipo FID, a partir de las áreas de los picos cromatográficos para la fracción considerada respecto al área total de los picos de todos los hidrocarburos formados. Teniendo en cuenta que el factor de respuesta para hidrocarburos de distinta naturaleza y longitud de cadena en un detector FID varía entre 0,97 y 1,03 (75), en estos cálculos se ha considerado un factor de respuesta 1 para todos los hidrocarburos.

10.4. Resultados y discusión

10.4.1. Influencia del método de impregnación en catalizadores Fe-K soportados en alúmina convencional

Tal como se ha indicado anteriormente en la sección 9 de este TFM, inicialmente se estudió la influencia del método de impregnación (volumen de poro vs. exceso de disolvente) para la incorporación de los precursores de Fe y K en la γ - Al_2O_3 comercial Puralox TH 100/150. Seguidamente se discuten los resultados de caracterización de los catalizadores preparados, así como su actividad y selectividad en la hidrogenación de CO_2 a hidrocarburos.

- **Caracterización de los materiales**

La composición química determinada por ICP-OES y las propiedades texturales (área BET, diámetro medio de poro, volumen de poro) de la alúmina comercial Puralox TH

100/150 y de los catalizadores calcinados Fe-K/Al₂O₃-PX, determinadas mediante adsorción de N₂, se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. *Propiedades texturales y composición química de los catalizadores Fe-K/Al₂O₃-PX calcinados. A efectos comparativos se han incluido las propiedades texturales del soporte Al₂O₃-PX.*

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Diámetro		Contenido		Relación atómica K/Fe
		medio de poro (nm)	Volumen de poro (ml/g)	(% peso)		
				Fe	K	
Al ₂ O ₃ -PX	143,7	14,4	0,42	-	-	-
Fe-K/Al ₂ O ₃ -PX-vp	37,8	20,6	0,20	17,6	12,6	1.0
Fe-K/Al ₂ O ₃ -PX-rot	33,8	21,1	0,18	19,8	12,7	0.9

Como se observa en la tabla, ambos catalizadores mostraron contenidos en Fe y K similares y próximos a los valores nominales (20 % en peso de Fe, relación atómica K/Fe = 1). Los resultados de la Tabla 6 indican que el método de impregnación tiene poca influencia sobre las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados. No obstante, el preparado por impregnación a volumen de poro presentó valores de área BET y volumen de poro ligeramente superiores al obtenido por impregnación en exceso de disolvente. Esto indica, probablemente, un ligero mayor bloqueo de poros por las fases metálicas en el último (Fe-K/Al₂O₃-PX-rot), lo que a su vez podría sugerir una peor dispersión de las fases soportadas. Este aspecto se discutirá a continuación en base a la caracterización por difracción de rayos X (DRX). Independientemente del método de impregnación, el área BET de los dos catalizadores fue aproximadamente un 25% de la del soporte Al₂O₃-PX, lo que supone una disminución de aprox. el 75%. Este valor es algo mayor que la pérdida de área esperada por el simple “efecto de dilución” causado por la presencia de las fases de Fe y K en los materiales calcinados (~ 60-65% suponiendo que el Fe está como Fe₂O₃ y el K como KNO₃, como se confirmará a continuación en base a los resultados de DRX), lo que sugiere un cierto bloqueo de los poros de la alúmina por las fases metálicas soportadas.

Los difractogramas de rayos X de la alúmina Puralox TH 100/150 y los catalizadores Fe-K/Al₂O₃-PX-*vp* y Fe-K/Al₂O₃-PX-*rot* calcinados se presentan en la Figura 8. El difractograma del soporte muestra las reflexiones a $2\theta = 32,66^\circ, 36,76^\circ, 39,44^\circ, 45,00^\circ$ y $67,00^\circ$ características de la fase cristalina γ -Al₂O₃ (JCPDS n° 29-0063), como cabría esperar. Por otra parte, los dos catalizadores presentaron, además de los picos asociados al soporte, reflexiones a $2\theta = 27,33^\circ, 29,45^\circ, 33,66^\circ$ y $43,18^\circ$ atribuidas a KNO₃ con una estructura cristalina romboédrica (JCPDS n° 29-1024). La presencia de esta fase indica que gran parte del precursor de K (nitrato) permanece intacto después de la calcinación a 500 °C en aire realizada tras las impregnaciones. No obstante, en ambos catalizadores se observó un pico a $2\theta = 23,50^\circ$ asociado a K₂O (JCPDS n° 23-0493), que sugiere que una parte del nitrato se transformó en óxido durante la calcinación. Independientemente del método de impregnación empleado, la única fase cristalina de Fe detectada por DRX fue el óxido α -Fe₂O₃ ($2\theta = 33,15^\circ, 35,65^\circ$ y $54,09^\circ$, JCPDS n° 24-0072).

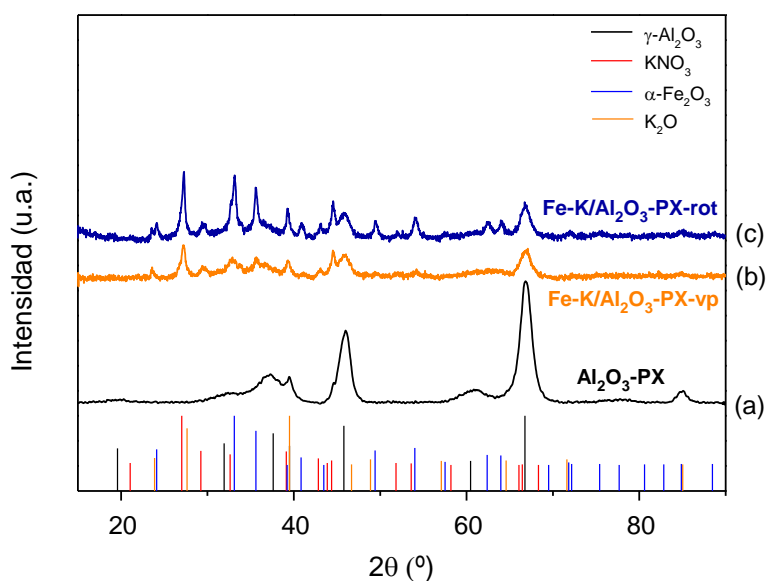


Figura 8. Difractogramas de rayos X del soporte alúmina Puralox TH 100/150 (Al₂O₃-PX) (a) y de los catalizadores Fe-K/Al₂O₃-PX obtenidos por impregnación a volumen de poro (b) y en exceso de disolvente (c). En la parte inferior de la figura se han incluido las líneas de difracción características de las principales fases cristalinas detectadas, según la base de datos JCPDS (ver texto).

Es interesante resaltar que los picos de difracción asociados a KNO₃ y, especialmente, los de la fase α -Fe₂O₃ son menos intensos y más anchos en el catalizador Fe-K/Al₂O₃-PX-*vp*

obtenido por impregnación a volumen de poro. Este hecho indica claramente una mayor dispersión de las fases soportadas en este catalizador respecto al obtenido por impregnación en exceso de disolvente, como ya habíamos sugerido anteriormente en base a las propiedades texturales. De hecho, el tamaño medio de los cristalitas de la fase Fe_2O_3 , estimado a partir de la reflexión a $2\theta = 33,2^\circ$ mediante la ecuación de Scherrer, fue de 8,1 nm para el catalizador preparado por impregnación a volumen de poro y de 16,5 nm para el obtenido en exceso de disolvente (Tabla 7).

Tabla 7. *Tamaño medio de las fases cristalinas de Fe en los catalizadores Fe-K/Al₂O₃-PX calcinados (fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y después de su uso en la hidrogenación de CO₂ (fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$), estimado mediante DRX empleando la ecuación de Scherrer.*

	Diámetro medio (nm)		$R_{\text{Fe}_5\text{C}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3}^a$
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$	
Fe-K/Al ₂ O ₃ -PX-vp	8,1	32,4	4,0
Fe-K/Al ₂ O ₃ -PX-rot	16,5	41,2	2,5

^a *Relación entre el diámetro medio de los cristalitas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$.*

• Resultados catalíticos

Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores se evaluaron en la hidrogenación catalítica de CO₂ a hidrocarburos a 400 °C, 30 bar, H₂/CO₂ = 3.1, y GHSV de 23,7 L_{CO₂+H₂}/(g_{Fe}·h) durante un tiempo de aprox. 8 horas. Durante ese tiempo no se observaron cambios significativos en la conversión y selectividad de los catalizadores, tal como se muestra en la Figura 9 para el catalizador Fe-K/Al₂O₃-PX-vol a modo de ejemplo. No obstante, los resultados evidencian un ligero aumento en la selectividad a CO en detrimento de hidrocarburos (Figura 9a) así como, dentro de la fracción de hidrocarburos, una ligera disminución de la selectividad a metano (C₁) en favor de hidrocarburos C₂-C₄ (Figura 9b), especialmente durante las primeras 4-5 horas de reacción.

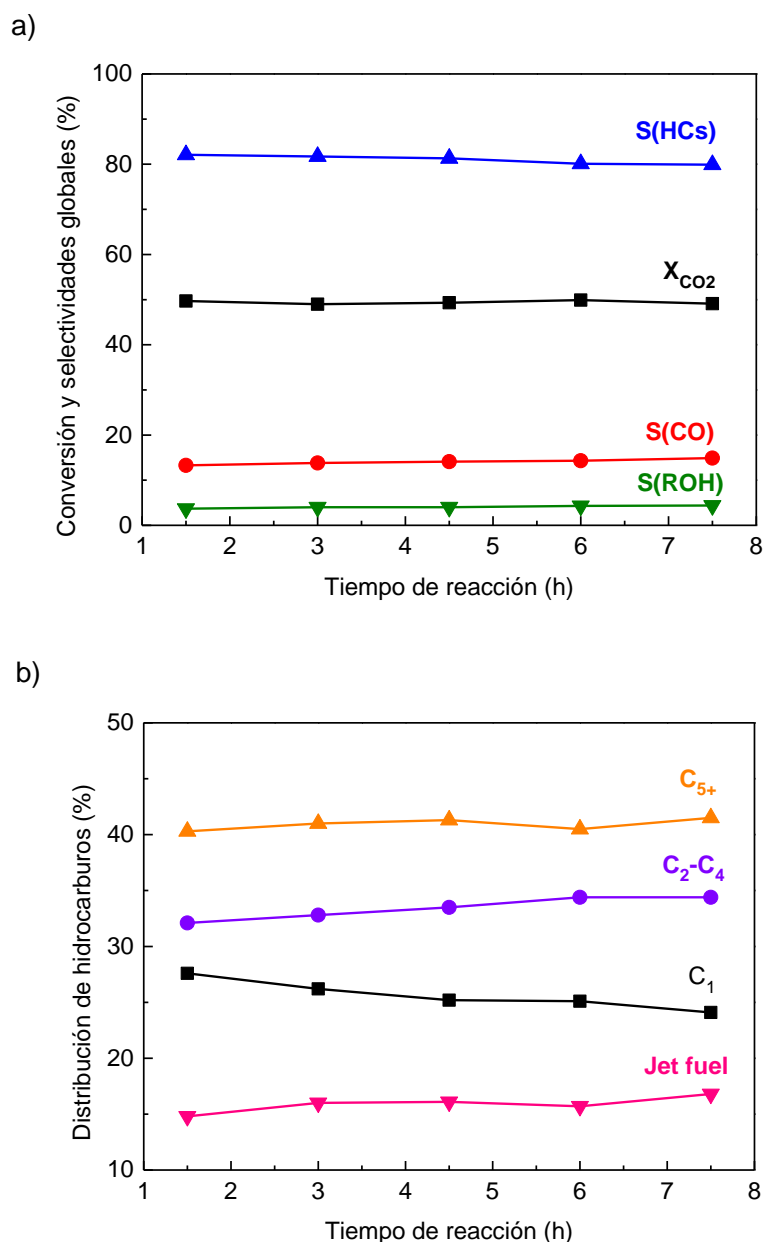


Figura 9. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de CO_2 y selectividades globales (a) y de la distribución de hidrocarburos (b) para el catalizador $\text{Fe-K/Al}_2\text{O}_3\text{-PX-vp}$ obtenido por impregnación a volumen de poro. Condiciones de reacción: $400\text{ }^\circ\text{C}$, 30 bar , $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3.1$, $\text{GHSV} = 23,7\text{ L}_{(\text{CO}_2+\text{H}_2)}/(\text{g}_{\text{Fe}}\cdot\text{h})$.

Los resultados obtenidos para los catalizadores $\text{Fe-K/Al}_2\text{O}_3\text{-PX}$ preparados por impregnación a volumen de poro y en exceso de disolvente, correspondientes a la media de los últimos 3 análisis cromatográficos, se presentan en las Tablas 8 (actividad y selectividades globales) y 9 (distribución de hidrocarburos).

Tabla 8. Influencia del método de impregnación en la actividad y selectividad global en la hidrogenación de CO₂ para catalizadores Fe-K soportados en la alúmina comercial Puralox TH 100/150. Mismas condiciones de reacción que en la Figura 9.

Catalizador	X _{CO₂} (%)	Actividad (mmol _{CO₂} /(g _{Fe} ·h))	Selectividad (%C)		
			CO	HCS ^a	ROH ^a
Fe-K/Al ₂ O ₃ -PX-vp	49,4	133	14,4	80,4	4,2
Fe-K/Al ₂ O ₃ -PX-rot	49,9	119	13,7	81,0	4,4

^a HCS = hidrocarburos; ROH = alcoholes.

Tabla 9. Influencia del método de impregnación en la distribución de hidrocarburos en la hidrogenación de CO₂ para catalizadores Fe-K soportados en la alúmina comercial Puralox TH 100/150. Mismas condiciones de reacción que en la Figura 9.

Catalizador	Selectividad (%C)			Relación O/P ^a en C ₂ -C ₄	Jet fuel/C ₅₊ ^b (%)
	C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊		
Fe-K/Al ₂ O ₃ -PX-vp	24,5	33,7	41,8	6,4	39,2
Fe-K/Al ₂ O ₃ -PX-rot	22,9	33,9	43,2	6,4	36,1

^a Relación másica olefina/parafina en la fracción C₂-C₄.

^b Selectividad a jet fuel (C₈-C₁₆) en la fracción de hidrocarburos líquidos (C₅₊).

Como se observa en la Tabla 8, los dos catalizadores presentaron una conversión de CO₂ similar de aprox. un 50%. Sin embargo, cuando la actividad se calcula en base a la masa de Fe, el catalizador preparado por impregnación a volumen de poro (Fe-K/Al₂O₃-PX-vp) resultó ligeramente más activo (133 mmol_{CO₂}/(g_{Fe}·h)) que el obtenido en exceso de disolvente (Fe-K/Al₂O₃-PX-rot, 119 mmol_{CO₂}/(g_{Fe}·h)). Ambos catalizadores también mostraron selectividades a CO, hidrocarburos (HCS) y alcoholes (ROH) muy parecidas (Tabla 8). En los dos catalizadores la selectividad a CO fue relativamente baja (~ 14%), siendo los hidrocarburos los productos mayoritarios con una selectividad de ~ 80%. La selectividad a productos oxigenados, principalmente alcoholes (ROH), fue de ~ 4% en los dos casos. Por otra parte, tampoco se aprecian diferencias significativas en la distribución de hidrocarburos, aunque, como se observa en la Tabla 9, el catalizador impregnado a volumen de poro fue ligeramente menos selectivo a metano y algo más selectivo a hidrocarburos líquidos (C₅₊). Además de los hidrocarburos C₅₊ de interés, que pueden considerarse precursores de combustibles líquidos sintéticos y representan algo

más del 40% del total de hidrocarburos formados, estos catalizadores presentaron una selectividad relativamente alta a hidrocarburos C₂-C₄ (~ 34%). La relación másica olefina/parafina en la fracción C₂-C₄ fue de 6,4 en los dos catalizadores Fe-K/Al₂O₃-PX (Tabla 9), lo que indica que la proporción de olefinas en esta fracción (etileno, propileno y butenos), compuestos de elevado interés como materia prima en la industria petroquímica, es de aprox. un 85% en ambos casos.

Por tanto, los resultados anteriores indican que el método de impregnación tiene poca influencia sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores Fe-K/Al₂O₃-PX en la hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos. Este resultado parece, a primera vista, sorprendente dadas las diferencias significativas en la dispersión (tamaño medio de cristalito) de la fase α -Fe₂O₃ en los catalizadores calcinados. Con el fin de determinar las posibles causas de este comportamiento se llevaron a cabo medidas de DRX de los dos catalizadores después de reacción. En la Figura 10 se presentan los correspondientes difractogramas de rayos X.

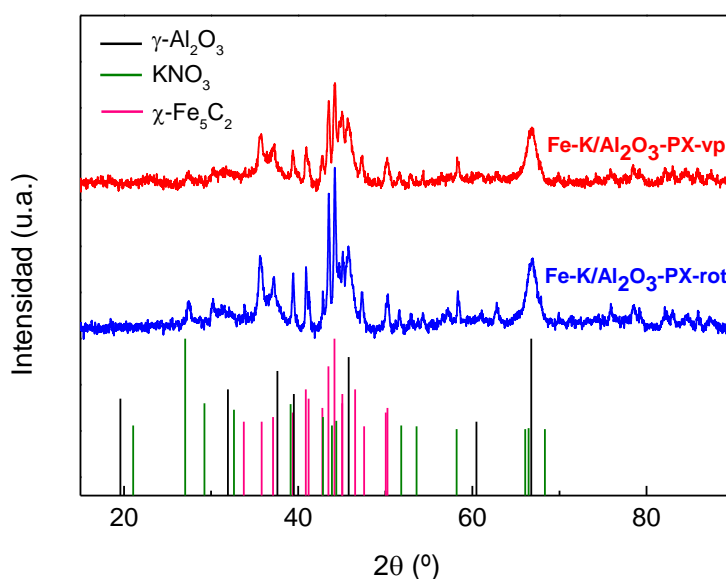


Figura 10. Difractogramas de rayos X de los catalizadores Fe-K/Al₂O₃-PX obtenidos por impregnación a volumen de poro y en exceso de disolvente después de su uso en reacción ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3.1$, $GHSV = 23,7\text{ L}_{(CO_2+H_2)}/(g_{Fe}\cdot h)$). En la parte inferior de la figura se han incluido las líneas de difracción características de las principales fases cristalinas detectadas, según la base de datos JCPDS (ver texto).

Como se observa en la Figura 10, los dos catalizadores presentaron un patrón de difracción de rayos X semejante en el que se evidencian, además de las reflexiones características de la alúmina utilizada como soporte, picos de difracción a $2\theta = 35,7^\circ$, $37,2^\circ$, $39,4^\circ$, $40,9^\circ$, $42,8^\circ$, $43,5^\circ$, $44,2^\circ$, $45,1^\circ$, $45,8^\circ$, $47,3^\circ$, $50,2^\circ$ que se atribuyen a la fase carburo de hierro $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (JCPDS n° 20-0509). Es interesante resaltar que las difracciones asociadas al precursor del promotor alcalino (KNO_3), de gran intensidad en los difractogramas de los catalizadores calcinados (Figura 8), son prácticamente inapreciables en los catalizadores después de reacción. Esto sugiere que la mayor parte del precursor KNO_3 se ha descompuesto durante la activación en H_2 a 400°C y/o durante el proceso catalítico de hidrogenación de CO_2 .

La presencia del carburo $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ como la fase cristalina de Fe mayoritaria detectada por DRX en los catalizadores después de reacción coincide con los resultados reportados en la literatura para catalizadores basados en Fe (77). La formación de este carburo ocurre durante los primeros estadios de la reacción por carburización de Fe metálico (Fe^0), generado por reducción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durante la etapa de activación en H_2 previa a la catálisis, por ad-átomos de carbono (C^*) formados en la disociación de CO (78).

El tamaño medio de los cristallitos de $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, estimado por DRX a partir de la reflexión $2\theta = 50,2^\circ$, fue de aprox. 32 nm para el catalizador preparado por impregnación a volumen de poro y de 41 nm para el obtenido en exceso de disolvente (Tabla 7). Estos tamaños son significativamente mayores que los de la fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en los respectivos precursores calcinados (8,1 y 16,5 nm, Tabla 7), lo que indica claramente que los cristallitos de óxido de Fe han experimentado una agregación importante durante el tratamiento de reducción en H_2 y/o durante la reacción catalítica. No obstante, a pesar de que el tamaño medio de la fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ después de reacción sigue siendo menor en el primero, como ya se observó para la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en los precursores calcinados, la relación de tamaño entre las fases $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ($R_{\text{Fe}_5\text{C}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3}$, Tabla 7) es notablemente mayor para el catalizador impregnado a volumen de poro (4.0) que para el obtenido en exceso de disolvente (2.5). Este hecho sugiere que los cristallitos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de menor tamaño presentes en el catalizador $\text{Fe-K/Al}_2\text{O}_3\text{-PX-vol}$ experimentaron una mayor agregación durante la reducción y/o catálisis. Como consecuencia, las diferencias de tamaño de la fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (y, por consiguiente, el número de centros activos accesibles para la formación de hidrocarburos mediante la reacción de FT) en los dos catalizadores después de reacción

se redujeron considerablemente, lo que explicaría las pequeñas diferencias en actividad y selectividad observadas (Tablas 8 y 9).

En este punto, con el fin de mejorar la dispersión de la fase activa χ -Fe₅C₂ y, en consecuencia, la actividad de los catalizadores, se decidió estudiar como soporte una alúmina de elevada superficie específica y morfología de nanofibras. La caracterización de la misma se describe en el siguiente apartado.

10.4.2. Caracterización de la alúmina nanofibrosa

El difractograma de rayos X de la muestra Al₂O₃-NF calcinada (Figura 11) presenta las reflexiones características de la fase γ -Al₂O₃. En comparación con la alúmina comercial Puralox TH 100/150 (Al₂O₃-PX), la alúmina Al₂O₃-NF presenta picos de difracción menos intensos y más anchos que indican un menor tamaño de cristalito de la fase γ -Al₂O₃ en ésta. De hecho, el tamaño medio de los cristalitos en la alúmina comercial Al₂O₃-PX, estimado aplicando la ecuación de Scherrer al pico a $2\theta = 66,8^\circ$, fue de 6,8 nm mientras que el valor determinado para la alúmina Al₂O₃-NF fue de 3,8 nm.

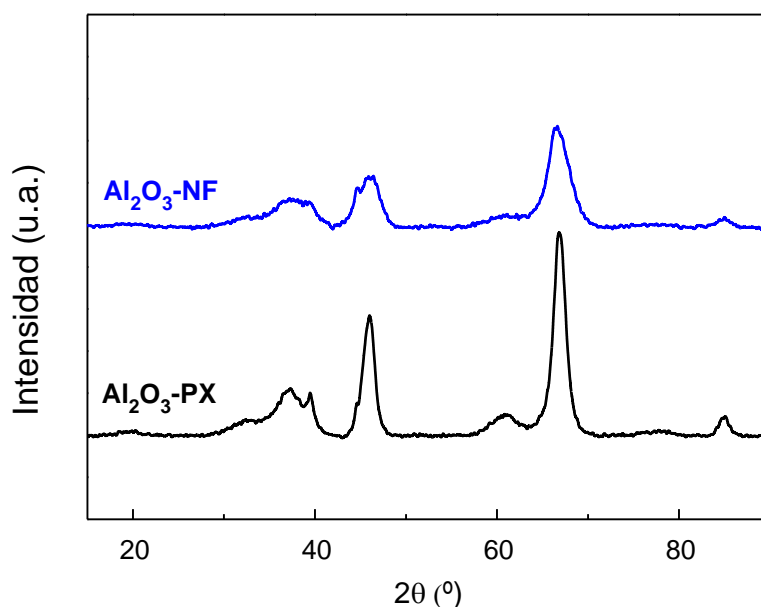


Figura 11. Difractogramas de rayos X de la alúmina nanofibrosa Al₂O₃-NF. A efectos comparativos se ha incluido el difractograma de la alúmina comercial Puralox TH 100/150 (Al₂O₃-PX).

La morfología de nanofibras de la alúmina $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NF}$ se confirmó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 12 se muestran algunas imágenes representativas a distinta magnificación, en las que se observa claramente la presencia de nanofibras de una longitud de aprox. 20-30 nm y un diámetro de 2-3 nm.

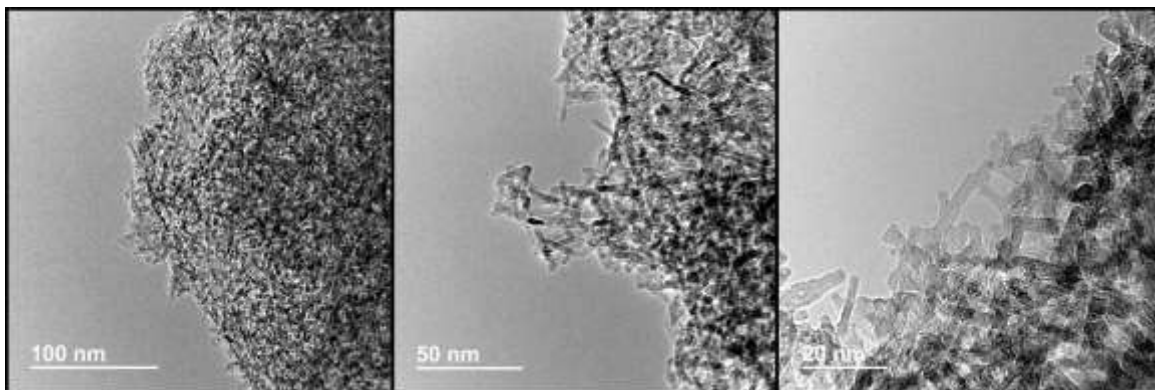


Figura 12. Imágenes TEM a distinta magnificación representativas de la alúmina nanofibrosa ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NF}$).

Las propiedades texturales de la alúmina $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NF}$, determinadas mediante adsorción de N_2 , se resumen en la Tabla 10. Tal como se aprecia en la tabla, la particular morfología de nanofibras de esta alúmina le confiere una elevada superficie específica, siendo su área BET de $347,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor es aproximadamente 2,5 veces mayor que el área BET de la alúmina comercial Puralox TH 100/150 (Tabla 6). Asimismo, el volumen de poro de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NF}$ ($1,26 \text{ cm}^3/\text{g}$) es mucho mayor que el de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PX}$ ($0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$), debido principalmente a la alta porosidad asociada al espacio generado por la disposición tipo “castillo de naipes” de las nanofibras (Figura 11).

Tabla 10. Propiedades texturales de la alúmina con morfología de nanofibras.

Catalizador	Área BET (m^2/g)	Diámetro medio	
		de poro (nm)	Volumen de poro (ml/g)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NF}$	347,7	11,1	1,26

Por tanto, los resultados de caracterización anteriores confirman que la síntesis de alúmina con morfología de nanofibras se llevó a cabo de manera satisfactoria. Además, la elevada

superficie específica y porosidad de esta alúmina hacen de este material un soporte potencialmente idóneo para dispersar de forma eficaz las fases de Fe y promotores y así obtener una elevada concentración de sitios activos accesibles a los reactantes. Desafortunadamente, el trabajo experimental de este TFM se vio interrumpido en este punto por el confinamiento decretado en el mes de marzo por motivo de la pandemia de Covid-19 y la consecuente prohibición, excepto en casos excepcionales, de acceder a los laboratorios del ITQ.

10.5. Conclusiones generales del trabajo experimental

Del estudio experimental realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- 1) La incorporación de los precursores de Fe y K (nitratos) en la alúmina comercial Puralox TH 100/150 mediante impregnación a volumen de poro dio lugar a un catalizador, tras calcinación en aire a 500 °C, que presentó un menor tamaño de cristalito (mayor dispersión) de la fase α -Fe₂O₃ (~ 8 nm) en comparación con un catalizador equivalente obtenido por impregnación en exceso de disolvente (~ 16 nm). Las propiedades texturales de ambos catalizadores se ven poco afectadas por el método de impregnación empleado.
- 2) A pesar de las diferencias significativas en la dispersión (tamaño de cristalito) de la fase α -Fe₂O₃ en los materiales calcinados, ambos catalizadores mostraron una conversión de CO₂ similar (~ 50%) en la reacción de hidrogenación de CO₂ a hidrocarburos en las condiciones del estudio (400 °C, 30 bar, H₂/CO₂ = 3,1, GHSV = 23,7 L_{CO₂+H₂}/(g_{cat}·h)). No obstante, la actividad por masa de Fe fue aprox. un 10% superior en el catalizador obtenido por impregnación a volumen de poro.
- 3) De forma análoga, aunque los dos catalizadores presentaron, a la misma conversión, selectividades a CO, hidrocarburos y alcoholes similares, el obtenido por impregnación a volumen de poro mostró una selectividad a hidrocarburos totales y a hidrocarburos líquidos (C₅₊) dentro de la fracción de hidrocarburos ligeramente superior al preparado en exceso de disolvente.
- 4) Las pequeñas diferencias en actividad y selectividad observadas se explican por una mayor agregación, durante la etapa de reducción en H₂ y/o durante la propia reacción catalítica, de los cristalitos de α -Fe₂O₃ de menor tamaño (mayor energía superficial)

presentes en el catalizador impregnado a volumen de poro, dando lugar a cristalitas de χ - Fe_5C_2 (la única fase cristalina de Fe detectada por DRX después de reacción y responsable de la formación de hidrocarburos) de tamaño semejante (32 nm) a los formados en el catalizador impregnado en exceso de disolvente (~ 41 nm).

5) Se sintetizó con éxito una alúmina con morfología de nanofibras. Debido a su particular morfología y al ordenamiento tipo “castillo de naipes” de las nanofibras, esta alúmina presenta un área BET (~ 350 m²/g) y volumen de poro (1,20 mL/g) muy superiores a los de la alúmina comercial Puralox TH 100/150 (BET ~ 144 m²/g, $V_{\text{poro}} = 0,42$ mL/g), por lo que representa un material idóneo para dispersar más eficazmente las fases de Fe y promotor soportadas, especialmente a altas cargas metálicas. Desafortunadamente, no fue posible preparar y evaluar catalizadores soportados en la alúmina de nanofibras debido al cierre de los laboratorios del ITQ por la pandemia de Covid-19.

11. Referencias

- (1) Guo, L., Sun, J., Ge, Q., Tsubaki, N., Recent Advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable C₂+ hydrocarbons, *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2018) 23244.
- (2) Abanades, S., Charvin, P., Flamant, G. y Neveu, P., Cribado de ciclos termoquímicos de separación de agua potencialmente atractivos para la producción de hidrógeno mediante energía solar concentrada. *Energía*, 31 (2006) 2805.
- (3) Kweku, D., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K., Danso, K., Oti-Mensah, E., Quachie, A., & Adormaa, B., Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, 17 (2018) 1-9.
- (4) Ritchie, H., & Roser, M., CO₂ and greenhouse gas emissions. *Our world in data*, 1 (2017) 1-3
- (5) Wang, W., Wang, S., Ma, X., & Gong, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 3703-3727.
- (6) IEA. 2020. Global CO₂ Emissions In 2019 – Analysis - IEA. [online] Available at: <<https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019>> [Accessed 17 November 2020].
- (7) Baena-Moreno, F. M., Rodríguez-Galán, M., Vega, F., Alonso-Fariñas, B., Vilches Arenas, L. F., & Navarrete, B., Carbon capture and utilization technologies: A literature review and recent advances. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41 (2019) 1403-1433.
- (8) Yang, H., Zhang, C., Gao, P., Wang, H., Li, X., Zhong, L., & Sun, Y., A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. *Catalysis science & technology*, 7 (2017) 4580-4598.
- (9) Jiang, F., Liu, B., Geng, S., Xu, Y., & Liu, X., Hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons: enhanced catalytic activity over Fe-based Fischer–Tropsch catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 4097-4107.
- (10) Xie, T., Wang, J., Ding, F., Zhang, A., Li, W., Guo, X., & Song, C., CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over alumina-supported iron catalyst: Effect of support pore size. *Journal of CO₂ Utilization*, 19 (2017) 202-208.

-
- (11) Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A., Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO2 utilization*, 9 (2015) 82-102.
- (12) Gabrielli, P., Gazzani, M., & Mazzotti, M., The Role of Carbon Capture and Utilization, Carbon Capture and Storage, and Biomass to Enable a Net-Zero-CO2 Emissions Chemical Industry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (2020) 7033-7045.
- (13) Pan, S. Y., Chiang, P. C., Pan, W., & Kim, H., Advances in state-of-art valorization technologies for captured CO2 toward sustainable carbon cycle. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48 (2018) 471-534.
- (14) Puga, A. V., On the nature of active phases and sites in CO and CO 2 hydrogenation catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 5681-5707.
- (15) IEA, U. Technology Roadmap Carbon Capture and Storage in Industrial Applications. *International Energy Agency, United Nations Industrial Development Organizations* (2011).
- (16) Metz, B., Davidson, O., & De Coninck, H. (Eds.). Carbon dioxide capture and storage: special report of the intergovernmental panel on climate change. *Cambridge University Press* (2005) 58-60.
- (17) Azapagic, A., Perdan, S., & Clift, R. (Eds.), Sustainable development in practice: case studies for engineers and scientists. *John Wiley & Sons* 1 (2004) 47-60.
- (18) Li, L., Zhao, N., Wei, W., & Sun, Y., A review of research progress on CO2 capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel*, 108 (2013) 112-130.
- (19) N. von der Assen, J. Jung, A. Bardow, Entorno energético. *Sci*, 6 (2013) 721 – 2734.
- (20) Pipitone, G.; Bolanda, O., Generación de energía con captura de co2: tecnología para la purificación de co2. *Revista internacional de control de gases de efecto invernadero*, 3 (2009) 528-534.
- (21) Styring, P., Jansen, D., De Coninck, H., Reith, H., & Armstrong, K. Carbon Capture and Utilisation in the green economy. *New York: Centre for Low Carbon Futures*, 1 (2011) 60.

-
- (22) Kokal, S., & Al-Kaabi, A., Enhanced oil recovery: challenges & opportunities. *World Petroleum Council: Official Publication*, 64 (2010) 1-3.
- (23) Mukherjee, M., & Misra, S., A review of experimental research on Enhanced Coal Bed Methane (ECBM) recovery via CO₂ sequestration. *Earth-Science Reviews*, 179 (2009) 392-410.
- (24) Shine, K. P., Fuglestvedt, J. S., Hailemariam, K., & Stuber, N., Alternatives to the global warming potential for comparing climate impacts of emissions of greenhouse gases. *Climatic Change*, 68 (2005) 281-302.
- (25) Saeidi, S., Amin, N. A. S., & Rahimpour, M. R., Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments. *Journal of CO₂ utilization*, 5 (2014) 66-81.
- (26) Jain, I. P., Hydrogen the fuel for 21st century. *International journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 7368-7378.
- (27) Navarro, R. M., Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. *Chemical reviews*, 107(10), 3952-3991.
- (28) Turner, J. A., Sustainable hydrogen production. *Science*, 305 (2004) 972-974.
- (29) Shukla, P. K., Karn, R. K., Singh, A. K., & Srivastava, O. N, Studies on PV assisted PEC solar cells for hydrogen production through photoelectrolysis of water. *International journal of hydrogen energy*, 27 (2002) 135-141.
- (30) Zhang, Y., Kumar, S., Marken, F., Krasny, M., Roake, E., Eslava, S., & Bowen, C. R., Pyro-electrolytic water splitting for hydrogen generation. *Nano Energy*, 58 (2019) 183-191.
- (31) Hashimoto, K., Yamasaki, M., Meguro, S., Sasaki, T., Katagiri, H., Izumiya, K., & Asami, K., Materials for global carbon dioxide recycling. *Corrosion science*, 44 (2002) 371-386.
- (32) Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., & Song, C. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC advances*, 8 (2018) 7651-7669.

-
- (33) Rodriguez, J. A., Liu, P., Stacchiola, D. J., Senanayake, S. D., White, M. G., & Chen, J. G., Hydrogenation of CO₂ to methanol: importance of metal–oxide and metal–carbide interfaces in the activation of CO₂. *Acs Catalysis*, 5 (2015) 6696-6706.
- (34) Dou, J., Sheng, Y., Choong, C., Chen, L., & Zeng, H. C., Silica nanowires encapsulated Ru nanoparticles as stable nanocatalysts for selective hydrogenation of CO₂ to CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219 (2017) 580-591.
- (35) Bolaños Morera, P., & Chacón Araya, C. Intoxicacion por monóxido de carbono. *Medicina Legal de Costa Rica*, 34 (2017) 137-146.
- (36) Chen, J., Wang, X., Wu, D., Zhang, J., Ma, Q., Gao, X., & Zhao, T. S. Hydrogenation of CO₂ to light olefins on CuZnZr@(Zn-) SAPO-34 catalysts: Strategy for product distribution. *Fuel* 2 (2019) 44-52.
- (37) An, X., Zuo, Y. Z., Zhang, Q., Wang, D. Z., & Wang, J. F., Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on a CuO– ZnO– Al₂O₃– ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst. *Industrial & engineering chemistry research*, 47 (2008) 6547-6554.
- (38) Prasad, S., Singh, A., & Joshi, H. C., Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resources, Conservation and Recycling*, 50 (2007) 1-39.
- (39) Wang, L., Wang, L., Zhang, J., Liu, X., Wang, H., Zhang, W., & Kim, J. G., Selective hydrogenation of CO₂ to ethanol over cobalt catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (2018) 6104-6108.
- (40) Rojas, S., Ojeda, M., Herranz, T., Alonso, F. J. P., González, J. M., Ladera, R. M., & Fierro, J. L. G., Producción de combustibles líquidos sintéticos. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 1 (2011) 69-75
- (41) Sirikulbodee, P., Ratana, T., Sornchamni, T., Phongaksorn, M., & Tungkamani, S. Catalytic performance of Iron-based catalyst in Fischer–Tropsch synthesis using CO₂ containing syngas. *Energy Procedia*, 138 (2017) 998-1003.
- (42) Liu, J., Sun, Y., Jiang, X., Zhang, A., Song, C., & Guo, X., Pyrolyzing ZIF-8 to N-doped porous carbon facilitated by iron and potassium for CO₂ hydrogenation to value-added hydrocarbons. *Journal of CO₂ Utilization*, 25 (2018) 120-127.

-
- (43) Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W., & Willauer, H. D., Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons. *Energy & Environmental Science*, 3 (2010) 884-890.
- (44) Sathawong, R., Koizumi, N., Song, C., & Prasassarakich, P., Light olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over K-promoted Fe–Co bimetallic catalysts. *Catalysis Today*, 251 (2015) 34-40.
- (45) Li, C., Yuan, X., & Fujimoto, K., Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General*, 469 (2014) 306-311.
- (46) Stöcker, M., Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29 (1999) 3-48.
- (47) Behrens, M., Zander, S., Kurr, P., Jacobsen, N., Senker, J., Koch, G., & Schlögl, R., Performance improvement of nanocatalysts by promoter-induced defects in the support material: methanol synthesis over Cu/ZnO: Al. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 6061-6068.
- (48) Botes, F. G., Dancuart, L. P., Nel, H. G., Steynberg, A. P., Vogel, A. P., Breman, B. B., & Freide, J. F., Middle distillate fuel production from synthesis gas via the Fischer–Tropsch process. *Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing* 3 (2011) 329-362.
- (49) Visconti, C. G., Martinelli, M., Falbo, L., Infantes-Molina, A., Lietti, L., Forzatti, P., & Brignoli, F., CO₂ hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 530-542.
- (50) Panzone, C., Philippe, R., Chappaz, A., Fongarland, P., & Bengaouer, A., Power-to-Liquid catalytic CO₂ valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer-Tropsch route. *Journal of CO₂ Utilization*, 38 (2020) 314-347.
- (51) Wang, J., You, Z., Zhang, Q., Deng, W., & Wang, Y. Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts. *Catalysis today*, 215 (2013) 186-193.
- (52) Wei, J., Sun, J., Wen, Z., Fang, C., Ge, Q., & Xu, H., New insights into the effect of sodium on Fe₃O₄-based nanocatalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins. *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 4786-4793.

-
- (53) Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W., & Willauer, H. D., K and Mn doped iron-based CO₂ hydrogenation catalysts: Detection of KAlH₄ as part of the catalyst's active phase. *Applied Catalysis A: General*, 373 (2010) 112-121.
- (54) Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W., & Willauer, H. D., C₂-C₅+ olefin production from CO₂ hydrogenation using ceria modified Fe/Mn/K catalysts. *Catalysis Communications*, 15 (2011) 88-92.
- (55) Wei, J., Ge, Q., Yao, R., Wen, Z., Fang, C., Guo, L., & Sun, J., Directly converting CO₂ into a gasoline fuel. *Nature communications*, 8 (2017) 1-9.
- (56) Wang, D., Chen, B., Duan, X., Chen, D., & Zhou, X. Iron-based Fischer–Tropsch synthesis of lower olefins: The nature of χ -Fe₅C₂ catalyst and why and how to introduce promoters. *Journal of Energy Chemistry*, 25 (2016) 911-916.
- (57) Amoyal, M., Vidruk-Nehemya, R., Landau, M. V., & Herskowitz, M., Effect of potassium on the active phases of Fe catalysts for carbon dioxide conversion to liquid fuels through hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 348 (2017) 29-39.
- (58) de Smit, E., & Weckhuysen, B. M., The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour. *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 2758-2781.
- (59) Davis, B. H., Fischer–Tropsch synthesis: reaction mechanisms for iron catalysts. *Catalysis Today*, 141 (2008) 25-33.
- (60) Herranz, T., Rojas, S., Pérez-Alonso, F. J., Ojeda, M., Terreros, P., & Fierro, J. L. G. Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas. *Journal of catalysis*, 243 (2006) 199-211.
- (61) Noval, V. E., Ochoa Puentes, C., & Carriazo, J. G., Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con multiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista colombiana de química*, 46 (2017) 42-59.
- (62) Liu, X. W., Cao, Z., Zhao, S., Gao, R., Meng, Y., Zhu, J. X., ... & Wen, X. D., Iron carbides in Fischer–Tropsch synthesis: Theoretical and experimental understanding in epsilon-iron carbide phase assignment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 21390-21396.

-
- (63) Riedel, T., Schulz, H., Schaub, G., Jun, K. W., Hwang, J. S., & Lee, K. W., Fischer–Tropsch on iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as synthesis gases: the episodes of formation of the Fischer–Tropsch regime and construction of the catalyst. *Topics in Catalysis*, 26 (2003) 41-54.
- (64) Landau, M. V., Meiri, N., Utsis, N., Vidruk Nehemya, R., & Herskowitz, M., Conversion of CO₂, CO, and H₂ in CO₂ hydrogenation to fungible liquid fuels on Fe-based catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 13334-13355.
- (65) Sakata, Y., Tamaura, Y., Imamura, H., & Watanabe, M., Preparation of a new type of CaSiO₃ with high surface area and property as a catalyst support. In *Studies in surface science and catalysis*, 162 (2006) 331-338
- (66) Chew, L. M., Kangvansura, P., Ruland, H., Schulte, H. J., Somsen, C., Xia, W., & Muhler, M., Effect of nitrogen doping on the reducibility, activity and selectivity of carbon nanotube-supported iron catalysts applied in CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 482 (2014) 163-170.
- (67) Ye, R. P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., ... & Fan, M., CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature Communications*, 10 (2019) 1-15.
- (68) Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S. S., Jun, K. W., & Lee, K. W., Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 186 (1999) 201-213.
- (69) Ding, F., Zhang, A., Liu, M., Zuo, Y., Li, K., Guo, X., & Song, C., CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over iron-based catalyst: Effects of physicochemical properties of Al₂O₃ supports. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 17563-17569.
- (70) Numpilai, T., Witoon, T., Chanlek, N., Limphirat, W., Bonura, G., Chareonpanich, M., & Limtrakul, J., Structure–activity relationships of Fe-Co/K-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures for CO₂ hydrogenation to light olefins. *Applied Catalysis A: General*, 547 (2017) 219-229.
- (71) Lee, S. C., Kim, J. S., Shin, W. C., Choi, M. J., & Choung, S. J. Catalyst deactivation during hydrogenation of carbon dioxide: Effect of catalyst position in the packed bed reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 301 (2009) 98-105.

-
- (72) Cheng, K., Virginie, M., Ordonsky, V. V., Cordier, C., Chernavskii, P. A., Ivantsov, M. I., & Khodakov, A. Y., Pore size effects in high-temperature Fischer–Tropsch synthesis over supported iron catalysts. *Journal of Catalysis*, 328 (2015) 139-150.
- (73) Jiang, F., Zhang, M., Liu, B., Xu, Y., & Liu, X., Insights into the influence of support and potassium or sulfur promoter on iron-based Fischer–Tropsch synthesis: understanding the control of catalytic activity, selectivity to lower olefins, and catalyst deactivation. *Catalysis science & technology*, 7 (2017) 1245-1265.
- (74) Hwang, S. M., Zhang, C., Han, S. J., Park, H. G., Kim, Y. T., Yang, S., ... & Kim, S. K., Mesoporous carbon as an effective support for Fe catalyst for CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons. *Journal of CO₂ Utilization*, 37(2020) 65-73.
- (75) Dietz, W. A., Response factors for gas chromatographic analyses. *Journal of Chromatographic Science*, 5 (1967) 68-71.
- (76) Martínez, A., Prieto, G., & Rollán, J., Nanofibrous γ -Al₂O₃ as support for Co-based Fischer–Tropsch catalysts: pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance. *Journal of Catalysis*, 263 (2009) 292-305.
- (77) Xu, Y., Zhai, P., Deng, Y., Xie, J., Liu, X., Wang, S., & Ma, D., Highly Selective Olefin Production from CO₂ Hydrogenation on Iron Catalysts: A Subtle Synergy between Manganese and Sodium Additives. *Angewandte Chemie*, 132 (2020) 21920-21928.
- (78) Zhang, Y., Cao, C., Zhang, C., Zhang, Z., Liu, X., Yang, Z., & Han, Y. F., The study of structure-performance relationship of iron catalyst during a full life cycle for CO₂ hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 378 (2019) 51-62.