

# Resumen

Teniendo en cuenta el agotamiento de los combustibles fósiles y la creciente concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  es una forma prometedora de convertir el  $\text{CO}_2$  en productos químicos y combustibles de carbono de alto valor añadido. Considerando la gran influencia del tamaño de partícula, la composición química, la naturaleza del soporte y las condiciones de operación sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores, se han desarrollado una serie de catalizadores para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  basados en metales abundantes no nobles y polisacáridos naturales como precursores del grafeno. En la presente tesis doctoral, las especies metálicas soportadas sobre una matriz de carbono gráfico defectuosa, con diferentes tamaños de partículas, muestran diferente actividad catalítica y selectividad para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

Se prepararon, de forma controlada, nanopartículas de aleaciones de Co y Co-Fe soportadas en grafenos dopados con N defectuosos, con una amplia distribución de tamaño de nanopartículas, para la reacción de Sabatier, presentando una selectividad a metano superior al 90% con valores de conversión de  $\text{CO}_2$  superiores al 85%. En el caso de un solo metal, Co o Fe, y sus aleaciones en forma de "clusters" y pequeñas nanopartículas soportadas en el mismo material, la selectividad de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  cambia a CO, en lugar de metano, obteniéndose un valor del 98 % y alcanzando una conversión de  $\text{CO}_2$  del 56%. Conviene resaltar que, los catalizadores basados en "clusters" de aleaciones de metal con una carga de metal incluso por debajo del 0.2 % en peso, exhiben una mayor selectividad y rendimiento que los que tienen nanopartículas de aleaciones de Co-Fe más grandes que varían de 1 a 4 nm y una carga de metal más alta en una composición similar.

Siguiendo la línea de investigación de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , se desarrollaron una serie de nanopartículas de aleaciones de Co-Fe soportadas sobre grafenos dopados con N defectuosos con distribución de tamaño de nanopartículas controlada en el rango de 7-17 nm, obteniendo una selectividad hacia hidrocarburos  $\text{C}_{2+}$  alrededor del 45% y una conversión del  $\text{CO}_2$  cercana al 60%. Además, se realizó un estudio comparativo de la actividad catalítica de catalizadores similares basados en Co-Fe con promotores e inhibidores para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , observando su influencia en la conversión y selectividad de  $\text{CO}_2$ . Finalmente, además de los catalizadores basados en Co-Fe, también se han preparado catalizadores basados en Cu-ZnO mediante un método de dos pasos. Estas nanopartículas de Cu-ZnO soportadas sobre grafeno defectuoso dopado con N exhiben una alta selectividad hacia la conversión de  $\text{CO}_2$  a metanol.

# Resum

Tenint en compte l'esgotament dels combustibles fòssils i la creixent concentració de CO<sub>2</sub> en l'atmosfera, la hidrogenació de CO<sub>2</sub> és una forma prometedora de convertir el CO<sub>2</sub> en productes químics i combustibles de carboni d'alt valor afegit. Considerant la gran influència de la grandària de partícula, la composició química, la naturalesa del suport i les condicions d'operació sobre el comportament catalític dels catalitzadors, s'han desenvolupat una sèrie de catalitzadors per a la hidrogenació de CO<sub>2</sub> basats en metalls abundants no nobles i polisacàrids naturals com a precursors del grafé. En la present tesi doctoral, les espècies metàl·liques suportades sobre una matriu de carboni grafític defectuosa, amb diferents grandàries de partícules, mostren diferent activitat catalítica i selectivitat per a la hidrogenació de CO<sub>2</sub>.

Es van preparar, de manera controlada, nanopartícules d'aliatges de Co i Co-Fe suportades en grafens dopats amb N defectuosos, amb una àmplia distribució de grandària de nanopartícules, per a la reacció de Sabatier, presentant una selectivitat a metà superior al 90% amb valors de conversió de CO<sub>2</sub> superiors al 85%. En el cas d'un sol metall, Co o Fe, i els seus aliatges en forma de "clústers" i xicotetes nanopartícules suportades en el mateix material, la selectivitat de la hidrogenació de CO<sub>2</sub> canvia a CO, en lloc de metà, obtenint-se un valor del 98% i aconseguint una conversió de CO<sub>2</sub> del 56%. Convé ressaltar que, els catalitzadors basats en "clústers" d'aliatges de metall amb una càrrega de metall fins i tot per davall del 0.2% en pes, exhibeixen una major selectivitat i rendiment que els que tenen nanopartícules d'aliatges de Co-Fe més grans que varien d'1 a 4 nm i una càrrega de metall més alta en una composició similar.

Seguint la línia d'investigació d'hidrogenació de CO<sub>2</sub>, es van desenvolupar una sèrie de nanopartícules d'aliatges de Co-Fe suportades sobre grafens dopats amb N defectuosos amb distribució de grandària de nanopartícules controlada en el rang de 7-17 nm, obtenint una selectivitat cap a hidrocarburs C<sub>2+</sub> al voltant del 45% i una conversió del CO<sub>2</sub> pròxima al 60%. A més, es va realitzar un estudi comparatiu de l'activitat catalítica de catalitzadors similars basats en Co-Fe amb promotors i inhibidors per a la hidrogenació de CO<sub>2</sub>, observant la seua influència en la conversió i selectivitat de CO<sub>2</sub>. Finalment, a més dels catalitzadors basats en Co-Fe, també s'han preparat catalitzadors basats en Cu-ZnO mitjançant un mètode de dos passos. Aquestes nanopartícules de Cu-ZnO suportades sobre grafé defectuós dopat amb N exhibeixen una alta selectivitat cap a la conversió de CO<sub>2</sub> a metanol.