



**Departamento de  
Ingeniería Química y  
Tecnología Farmacéutica**  
Universidad de La Laguna

**Trabajo de Fin de Grado**

**“Catálisis heterogénea para la obtención de  
Biocombustibles a partir  $CO_2$  dentro del  
concepto de economía circular.”**

**Grado en Ingeniería Química Industrial**

Departamento de Ingeniería Química Industrial y Tecnología Farmacéutica

Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología

***MARIANNA CALCAGNI***

**Tutores:** Karina E. Rodríguez Espinoza y Douglas J. Escalante Ayala

Curso académico 2022-2023

**ÍNDICE**

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Antecedentes .....	3
1.2. Biocombustibles .....	6
1.2.1. Bio-DME .....	10
1.2.2. Bio-Metanol .....	14
1.3. Hidrogenación del CO <sub>2</sub> .....	17
1.3.1. Catalizadores para la hidrogenación catalítica del CO <sub>2</sub> .....	19
1.4. Objetivos .....	22
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
2.1. Síntesis de los catalizadores .....	22
2.2. Caracterización de los catalizadores .....	25
2.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) .....	26
2.2.2. Difracción rayos X.....	27
2.3. Sistema y proceso de reacción .....	28
2.3.1. Equipo para la fase de reacción .....	28
2.3.2. Fase de montaje y desmontaje: .....	32
2.3.3. Fase de Reducción .....	33
2.3.4. Fase de Reacción .....	34
3. RESULTADOS .....	34

3.1.	Caracterización de los catalizadores .....	34
3.1.1.	Espectroscopia FTIR: .....	35
3.1.2.	Difracción Rayos X: .....	39
3.2.	Estudio de la obtención de biocombustibles .....	42
3.2.1.	Conversión de CO <sub>2</sub> : .....	42
3.2.2.	Selectividad a CO. ....	45
3.2.3.	Selectividad a DME. ....	48
3.2.4.	Selectividad a Metanol.....	49
3.2.5.	Experimento repetido con CuFe/Pumita (1:2).....	51
4.	CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS .....	56
4.1.	CONCLUSIONES .....	56
4.2.	LÍNEAS FUTURAS: .....	57
4.3.	CONCLUSIONS.....	58
4.4.	RECOMMENDATIONS:.....	59
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	60

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Representación gráfica economía circular (MacArthur, 2013).....	5
Figura 1.2: Visión general de las rutas de conversión desde cultivos hasta biocombustibles (Hamelinck et al., 2006). .....	8
Figura 1.3: Estructura molecular del DME. ....	11
Figura 1.4: Estructura molecular del Metanol. ....	15
Figura 1.5: Esquema de los compuestos que se producen en la hidrogenación del CO <sub>2</sub> . (Minyukova et al., 2023) .....	17
Figura 1.6: Ciclo neutro en carbón en el contexto del uso del CO <sub>2</sub> como recurso mediante la hidrogenación. (Kar et al., 2018). ....	18
Figura 2.1: Catalizador Pumita - Cobre en baño de ultrasonidos. ....	24
Figura 2.2: Catalizadores Cu-Fe con respectivas cantidades de metal disueltos y mezclados con pumita. ....	24
Figura 2.3: Perfil de temperatura de calcinación usado.....	25
Figura 2.4: Catalizador de Cu- Zn antes de ser calcinado (izq.), después de ser calcinado (derecha). ....	25
Figura 2.5: Sistema de reacción y equipamiento usado.....	29
Figura 2.6: Reactor tubular usado.....	30
Figura 2.7: Zona de alimentación, Bypass, Zona de mezcla. ....	31
Figura 2.8: Zona de análisis de cromatógrafo. ....	32
Figura 2.9: Esquema del montaje del interior del reactor (elaboración propia). ....	33
Figura 3.1: Espectros FTIR de la pumita y el catalizador Cu/Pumita. ....	36

Figura 3.2: Espectros FTIR de la pumita y el catalizador Cu/Pumita sobrepuestos .....	36
Figura 3.3: Espectros FTIR de los catalizadores cobre-hierro y cobre-pumita. ....	37
Figura 3.4: Espectros FTIR de la pumita y los catalizadores CuFe sobrepuestos.....	38
Figura 3.5: Espectros FTIR de los catalizadores cobre-zinc y cobre-pumita.....	38
Figura 3.6: Espectros FTIR de la pumita y los catalizadores CuZn sobrepuestos. ....	39
Figura 3.7: Difractogramas para la pumita y el catalizador Cu/Pumita. ....	40
Figura 3.8: Difractogramas para la pumita y los catalizadores CuFe/Pumita. ....	41
Figura 3.9: Difractogramas para la pumita y los catalizadores CuZn/Pumita.....	42
Figura 3.10: Comparación conversión CO <sub>2</sub> en las diferentes reacciones.....	43
Figura 3.11: Comparación de la selectividad de CO en las diferentes reacciones. ....	47
Figura 3.12: Comparación de la selectividad de CO en las diferentes reacciones. ....	49
Figura 3.13: Comparación de la selectividad de MeOH en las diferentes reacciones. ..	50
Figura 3.14: Comparación de la conversión a CO <sub>2</sub> en las diferentes reacciones. ....	52
Figura 3.15: Comparación de la selectividad de CO en las diferentes reacciones.....	53
Figura 3.16: Comparación de la selectividad de DME en las diferentes reacciones.....	54
Figura 3.17: Comparación de la selectividad de MeOH en las diferentes reacciones.....	55

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 : Propiedades del Bio-DME y el Diesel. (Park et al., 2013).....	11
Tabla 1.2 : Propiedades del DME y el metanol (Nasser et al., 2016).....	16
Tabla 1.3 : Recopilación de datos bibliográficos sobre las condiciones y catalizadores empleados para la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono (Elaboración propia). .....	20
Tabla 2.1 : Cantidades usadas de cada compuesto para obtener el catalizador designado con las proporciones arriba mencionadas. ....	23
Tabla 3.1 : Bandas características IR y su interpretación (Valadez et al., 2019) .....	35
Tabla 3.2 : Conversiones de CO <sub>2</sub> en la primera media hora. ....	44
Tabla 3.3 : Conversiones de CO <sub>2</sub> en el estado estacionario.....	45
Tabla 3.4 : Selectividades de CO y MeOH a 30 min de reacción. ....	49
Tabla 3.5 : Selectividades de CO y MeOH en el estado estacionario. ....	51
Tabla 3.6 : Conversiones de CO <sub>2</sub> en la primera media hora. ....	52
Tabla 3.7 : Conversiones de CO <sub>2</sub> en el estado estacionario.....	53
Tabla 3.8: Selectividades de CO y MeOH en el estado estacionario.....	54

## RESUMEN

La seguridad energética, el desarrollo sostenible y la prevención del calentamiento global son objetivos conflictivos en una economía basada en combustibles fósiles como la actual. Como solución a la creciente demanda energética y a las condiciones climáticas perjudiciales debidas a los combustibles fósiles, se están explorando varias alternativas dentro de las energías renovables. Una alternativa válida son los biocombustibles y productos derivados de la biomasa y biodigestión, como por ejemplo el DME y el metanol, los cuales destacan por su versatilidad y adaptabilidad a las infraestructuras y tecnologías energéticas existentes. Estos pueden obtenerse a partir de la hidrogenación del CO<sub>2</sub> derivado de la biomasa, para poder así sustituir una economía sustentada con los combustibles fósiles, por una economía circular basada en las energías renovable.

El objeto de estudio de este trabajo es la búsqueda de catalizadores que optimicen la reacción de hidrogenación del dióxido de carbono, para obtener mayor cantidad de DME y metanol.

En primer lugar, se hace un estudio bibliográfico sobre los catalizadores estudiados para esta reacción. En base a esto se sintetizan y caracterizan los siguientes catalizadores: Cu/Pumita, CuZn/Pumita (2:1), CuZn/Pumita (1:2), CuFe/Pumita (2:1), CuFe/Pumita (1:2). La caracterización se lleva a cabo por difracción de rayos X (XRD), y espectroscopía infrarroja (IR). Finalmente, se lleva a cabo la reacción de hidrogenación del CO<sub>2</sub> a 265°C de temperatura y 6,5 bar de presión, con cada uno de los catalizadores sintetizados.

En líneas generales, los mejores resultados se obtienen con aquellos catalizadores cuya proporción de cobre-metal es 2:1. Los datos más relevantes obtenidos son: la mayor conversión a CO<sub>2</sub> (11,49 %) con el CuZn/Pumita (1:2), y una selectividad de metanol bastante elevada para las condiciones experimentales empleadas, con el catalizador CuFe/Pumita (2:1), con un valor de 69,66%. También cabe destacar la obtención de DME con el catalizador de CuFe/Pumita (1:2).

## ABSTRACT

The energy security, a sustainable development and the prevention of global warming are conflicting objectives in a fuel-based economy like the current one. As a solution to the increasing energy demand, and to the harmful climatic conditions developed because of fossil fuels, several alternatives within renewable energies are being explored. A feasible option would be, biofuels and products derived from biomass and biogas, such as DME and methanol, which stand out for their versatility and adaptability to the existing energetic infrastructure and technology. They can be obtained by hydrogenating the CO<sub>2</sub> derived from biomass, to transform a fuel-based economy, in a circular economy based on renewable energies.

The aim of this research is to find catalysts that optimize the hydrogenation reaction of CO<sub>2</sub>, to obtain a higher amount of DME and methanol.

Firstly, an extensive bibliographical study is conducted about the catalysts presently studied for this reaction. Based on this, the following catalysts are synthesized and characterized: Pumice/Cu, CuZn/Pumice (2:1), CuZn/Pumice (1:2), CuFe/Pumice (2:1), CuFe/Pumice (1:2). Characterization is carried out using X-ray diffraction (XRD) and Infrared Spectroscopy (IR) techniques. Finally, the hydrogenation reaction of CO<sub>2</sub> is carried out, at 265 °C of temperature and 6.5 bar of pressure, with each of the synthesized catalysts.

Generally, the best results are obtained with catalysts whose copper-metal ratio is 2:1. The most relevant data obtained is: the highest conversion to CO<sub>2</sub> (11.49%) with CuZn/Pumice (1:2), and a quite high methanol selectivity for the experimental conditions used, with the catalyst CuFe/Pumice (2:1) with a value of 69.66%. It is also worth highlighting the best selectivity of DME obtained (2.53%), with the catalyst CuFe/Pumice (1:2).



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Antecedentes

En un mundo que avanza a pasos agigantados hacia la globalización y la industrialización, la energía se convierte en un recurso esencial. Esta tiene un papel fundamental en los procesos productivos y el día a día de billones de personas alrededor del planeta. Se puede decir que la sociedad moderna no podría subsistir, ni progresar sin este recurso. Es por ello, que uno de los principales desafíos que la humanidad tendrá que afrontar en los próximos años, será abordar la demanda creciente de energía, de una manera segura y sostenible. El consumo energético alcanzó los 13.000 Mt (Millones de toneladas equivalentes de petróleo) en 2004 y se prevé que, para el año 2030, esta cifra aumente a los 18.000 Mt (Boyle, 2004).

A nivel mundial la energía más usada hasta ahora es la obtenida a partir de combustibles fósiles, de hecho, el sistema energético global actual depende en un 85,5% de los combustibles fósiles, aunque este porcentaje varía del 32,1% al 100% en diferentes países (Ediger, 2019). Es de conocimiento común que este tipo de energía perjudican al planeta de diferentes formas, y es por ello por lo que se han implementado a nivel mundial estrategias y políticas para acelerar el desarrollo de las energías renovables, como el Protocolo de Kioto (1997), o el Acuerdo de París (2016) (Sayigh, 2019).

A escala nacional, España también se distingue por una dependencia elevada de los combustibles fósiles, sin embargo, se han implementados varios avances en materia de eficiencia energética y energías renovables, que han contribuido a disminuir la dependencia exterior, reducir el uso de carbón para fines energéticos y minimizar la emisión de gases de efecto invernadero, ayudando así a cumplir con el compromiso de mitigar el cambio climático (Rodríguez, 2017).

Por otro lado, a nivel regional, Canarias cuenta con unas condiciones óptimas para aprovechar diversas fuentes de energías renovables, como la solar, la eólica, la mareomotriz, la undimotriz y la geotérmica. Estas fuentes de energías limpias y sostenibles permitirían reducir el alto porcentaje de consumo de energías no renovables

actual y minimizar la dependencia energética ligada a las importaciones de combustibles fósiles (Zárate, 2021). A pesar de ello, el desarrollo de estas fuentes de energías renovables sigue siendo limitado, ya que, el sistema energético de las Islas Canarias se ve influenciado en gran medida por su condición de territorio insular, y algunas particularidades socioeconómicas (presión turística, la falta de recursos hídricos, entre otros) que plantean desafíos a la hora de transitar hacia un modelo energético basado en las renovables (García, 2022).

La alta dependencia de combustibles fósiles resulta en un gran impacto en el medio ambiente, contribuyendo al cambio climático y a amenazas como el calentamiento global, y el aumento del nivel del mar (IPCC, 2022). El uso de combustibles fósiles ha dado lugar a la escasez de los recursos naturales dado que su producción requiere una cantidad considerable de estos, incluyendo agua, tierras y aire, y su uso constante puede agotar estos recursos o, en el peor de los casos, desequilibrar la biosfera (Ceballos *et al.*, 2017).

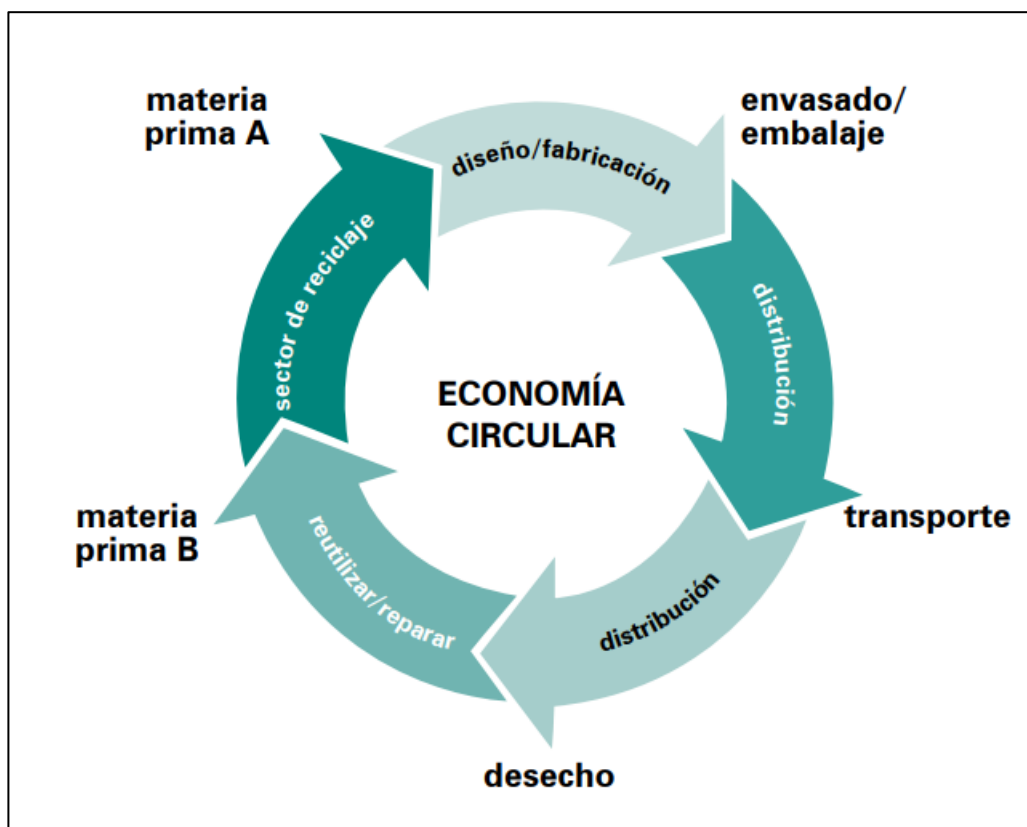
Como resultado, se hace necesario encontrar nuevas fuentes de energía limpias y sostenibles, como son las energías renovables (solar, eólica, hidráulica y biomasa) y las energías limpias (como la nuclear y la geotérmica), para satisfacer la creciente demanda de energía (González-García *et al.*, 2020). Además, este tipo de energía también ofrece una mayor seguridad energética, ya que no está sujeta a los precios volátiles de los combustibles fósiles. Esto significa que es una fuente de energía segura y confiable, lo que la hace más atractiva para los países. Especialmente después de lo ocurrido con el conflicto diplomático Ucrania – Rusia, donde la seguridad energética europea se ha visto fuertemente amenazada, debido a la dependencia del gas ruso.

Es por ello, que la Unión Europea ha implementado estrategias políticas como REpowerEU, para promover la energía renovable y reforzar la independencia energética en la UE. El plan incluye medidas para mejorar la energía renovable a nivel local y regional, promover la eficiencia energética y acelerar la transición hacia una economía baja en carbono (Lonergan *et al.*, 2022).

Por lo tanto, se hace indispensable desarrollar un modelo energético eficiente basado en las energías renovables, con unos precios eléctricos razonables y que proporcione energía

de forma segura, no solamente por las razones antes mencionadas, sino también para potenciar el desarrollo económico (Maradin, 2017), objetivo que no se podría conseguir en una economía basada en combustibles fósiles donde la seguridad energética, el desarrollo económico y la prevención del calentamiento global son objetivos conflictivos. A largo plazo, el desarrollo sostenible requiere un cambio hacia fuentes de energía renovables (Chichilnisky, 2008).

Para contribuir a un desarrollo sostenible se hace necesario desarrollar también un modelo socioeconómico, basado en la economía circular. Este concepto busca reducir al mínimo la generación de residuos y maximizar el reciclaje y la reutilización de los materiales, lo que permite la utilización de los recursos de una manera más eficiente y sostenible (Figura 1.1).



**Figura 1.1:** Representación gráfica economía circular (MacArthur, 2013).

Es de vital importancia poder evolucionar hacia una economía circular, debido a que los patrones de consumo lineal tradicionales (“tomar-hacer-desechar”) se están topando con limitaciones en la disponibilidad de recursos. Estas limitaciones se deben a la creciente

demanda de una población cada vez más grande y acomodada. Como resultado, estamos observando un uso insostenible de los recursos, precios más altos y mayor volatilidad en muchos mercados (MacArthur, 2013).

Asimismo, el modelo socioeconómico lineal, no comprende una gestión sostenible de los residuos. Según datos del Parlamento Europeo, la producción total de residuos de la UE en 2014 ascendió a 2.500 millones de toneladas, de las cuales el 53% no fue reutilizado, recuperado o reciclado (Parlamento Europeo, 2018). La economía de la UE, por lo tanto, está perdiendo cantidades significativas de recursos, es decir, materias primas secundarias potenciales. Cabe destacar en este ámbito, que las energías renovables pueden transformar residuos en recursos energéticos, por lo que suponen una solución al problema anteriormente expuesto.

Un ejemplo de energía renovable que cumple con el requisito de sostenibilidad y economía circular, son los biocombustibles generados a partir del CO<sub>2</sub> (tanto el producido por la digestión anaerobia de residuos orgánicos como el capturado de la atmósfera), mediante hidrogenación catalítica. Se pretende así, transformar este gas cuyas emisiones a la atmósfera contribuyen al calentamiento global y por ende al cambio climático, para convertirlo en un recurso energético, ocasionando un beneficio para el medioambiente y contribuyendo a la independencia energética.

Sin embargo, la tecnología de transformación del CO<sub>2</sub> en biocombustibles por hidrogenación catalítica, está en desarrollo, ya que es imprescindible mejorar la eficiencia energética del proceso y, para lograrlo, se apunta a optimizar el rendimiento de los productos deseados utilizando la menor cantidad de energía posible. Por lo tanto, muchos estudios tienen como objetivo el estudio de nuevos catalizadores que optimicen la conversión y selectividad de la reacción de hidrogenación del dióxido de carbono, para obtener mayor cantidad de biocombustibles.

## **1.2. Biocombustibles**

Un gran número de naciones desarrolladas ven los biocombustibles como la clave para reducir la dependencia del petróleo extranjero, disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y metano (CH<sub>4</sub>), y cumplir

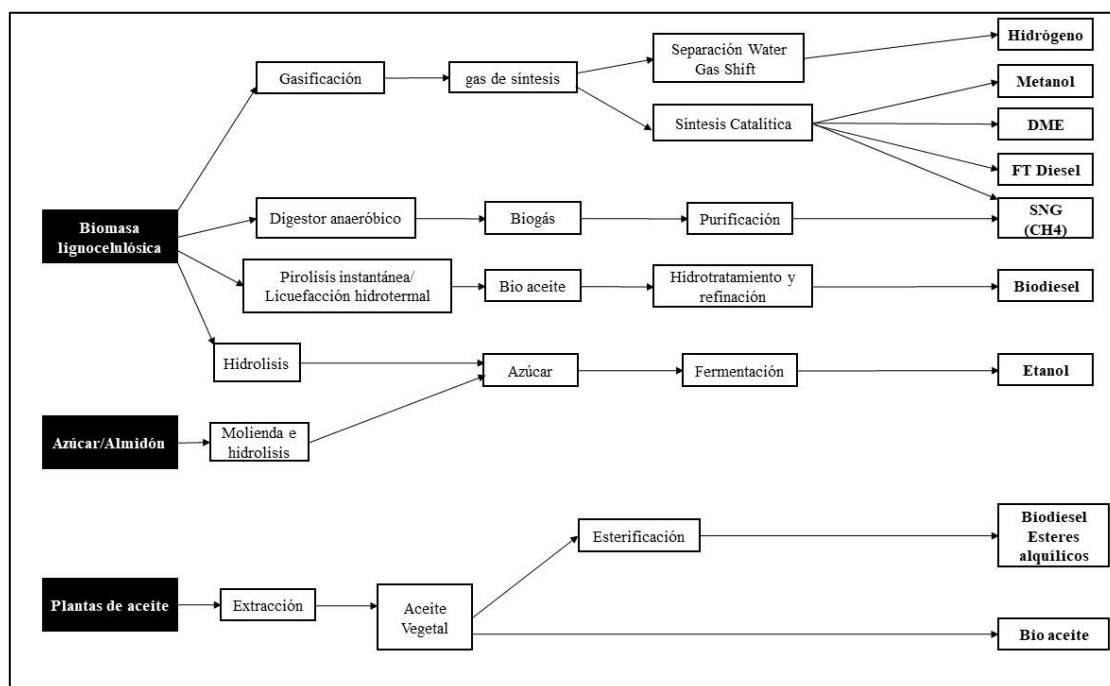
con los objetivos de desarrollo rural (Koh *et al.*, 2008). Entre las muchas posibilidades y funciones actualmente evaluadas para los biocombustibles, cabe destacar que representan una alternativa válida para satisfacer la demanda energética de combustibles fósiles destinados al transporte (Chisti, 2011).

El transporte es uno de los grandes contribuyentes al calentamiento global a través de la liberación de gases (en su mayoría dióxido de carbono) y entre los tipos de transporte, el transporte terrestre es el mayor productor de emisiones, de hecho, según datos del W.B.O. del 2014, los vehículos emiten cada vez más contaminación en áreas urbanas, contribuyendo con más del 20% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub>. Debido a esto, es fundamental encontrar una alternativa energética eficaz que reduzca los impactos que tienen los medios de locomoción (Piqueras *et al.*, 2010). Aquí es donde podrían tener un papel importante los biocombustibles, carburantes de origen biológico producidos a partir de biomasa o residuos orgánicos que ofrecen beneficios ambientales en comparación con los combustibles fósiles.

Más en detalle, los biocombustibles son aquellos combustibles que provienen de la biomasa, es decir, la materia orgánica de origen reciente que proviene de animales y plantas y que se ha transformado mediante la conversión fotosintética. Los ejemplos de biomasa incluyen la madera de los bosques, los residuos de procesos agrícolas y forestales, los desechos industriales, humanos y animales (Hernández y Hernández, 2008).

De acuerdo con la naturaleza de la biomasa, su uso en el campo de la energía y el empleo deseado de biocombustibles, existen varios métodos para obtenerlos: mecánicos (astillado, trituración, compactación), para obtener leñas y astillas, procesos termoquímicos (combustión, pirolisis, gasificación), cuyas aplicaciones son principalmente la calefacción, electricidad y transporte; biotecnológicos (microbiológicos y enzimáticos) y extractivos para obtener líquidos, sólidos y gaseosos (Callejas *et al.*, 2009).

A continuación, en la *Figura 1.2* se presenta un esquema de los diferentes tipos de biocombustibles con su proceso de obtención y materia prima de origen:



**Figura 1.2:** Visión general de las rutas de conversión desde cultivos hasta biocombustibles (Hamelinck *et al.*, 2006).

Los biocarburantes se pueden diferenciar principalmente en dos categorías, los biocombustibles primarios, aquellos que se usan directamente y no hace falta aplicar ningún proceso previo, como la leña, y los secundarios, los cuales si se procesan antes de ser usados (Dragone *et al.*, 2010). Este último tipo de biocombustibles se subdivide, a su vez en otras tres categorías, en función de su origen:

- **Primera generación:** está compuesta por aquellos derivados de aceites o azúcares nutritivos de plantas como maíz, caña de azúcar, girasol o soja. Estos se obtienen mediante fermentación (por ejemplo, etanol a partir de caña de azúcar) o transesterificación (biodiésel a partir de aceites) (Ramos, 2016). Entre ellos se encuentran el biodiesel y el bioetanol.
- **Segunda generación:** se obtienen de residuos forestales y agrícolas, así como de aceite de cocina usado. Estos pueden elaborarse por vías bioquímica o termoquímica, que emplean microorganismos o alta temperatura y presión, respectivamente, para transformar la materia orgánica en combustible. Como resultado, se obtienen gas de síntesis, calor o alcoholes o aceites (Ramos, 2016). El biocombustible de segunda generación más usado es el biogás.

- Tercera generación: los biocombustibles de tercera generación, también conocidos como biocarburantes avanzados, tienen su origen en seres vivos que tienen la habilidad de producir su alimento gracias al uso de la energía solar y el CO<sub>2</sub>, como por ejemplo las algas. Actualmente se está investigando intensamente la biotecnología detrás de ellos, para mejorar tanto la producción metabólica de combustible como los procesos de separación en la producción de aceite biológico (Aro, 2016). Se obtiene biodiesel a partir de microalgas, y el bioetanol a partir de microalgas y algas marinas.

Entre las tres categorías anteriormente mencionadas las que más destacan son los biocombustibles de primera y segunda generación. La principal diferencia entre ambas generaciones reside en que los biocarburantes de segunda generación provienen de vegetales, que no tienen un uso alimentario y se producen mediante tecnologías avanzadas, que permiten ser más ecológicos y eficientes que los actuales. En otras palabras, estos biocombustibles son obtenidos de vegetales que no compiten con los cultivos alimentarios y, se producen con tecnologías más modernas y respetuosas con el medio ambiente (Callejas *et al.*, 2009).

Debido a su origen, los combustibles de primera generación pueden verse menos beneficiosos que los de segunda generación. La preocupación más común relacionada con los biocombustibles de primera generación actuales es que a medida que aumentan las capacidades de producción, también lo hace su competencia con la agricultura por los terrenos cultivables utilizados para la producción de alimentos, esto puede conducir a graves escaseces alimentarias, y sequías (debido a las altas necesidades de agua para su producción) en particular, para el mundo en desarrollo, donde ya más de 800 millones de personas sufren de hambre y malnutrición. (Schenk *et al.*, 2008). Los biocarburantes de segunda generación no compite con la función alimentaria y pueden plantarse en áreas no agrícolas, sin embargo, las tecnologías costosas que implica la producción de este tipo de biocombustibles hacen que los biocombustibles de segunda generación aún no se pueden producir de forma económica y rentable a gran escala (Brennan *et al.*, 2010).

Los biocombustibles presentan grandes ventajas en comparación con los combustibles tradicionales. En primer lugar, son renovables, lo que significa que se pueden usar de una manera sostenible y son ilimitados. La segunda es que pueden reducir las emisiones de

carbono, y ser beneficiosos para el medioambiente. Una evaluación inicial muestra que la energía producida por biocombustibles es neutral en términos de emisiones de carbono, en comparación con los combustibles fósiles, que tienen un balance de emisiones de carbono positivo (André, 2009).

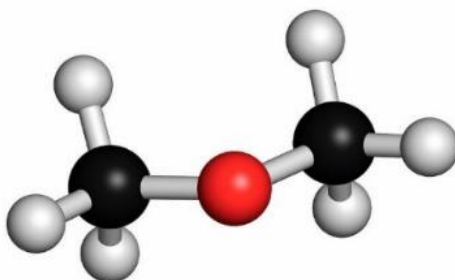
A modo de resumen, los biocombustibles podrían suponer una formidable opción a los combustibles fósiles, sustituyéndolos y permitiendo a la humanidad paliar con los efectos medio ambientales debidos a la explotación de las energías no renovables. Aun así, queda mucho camino por recorrer antes de que sean una alternativa económica y tecnológicamente viable para todos los países, sobre todo los biocombustibles de segunda generación. A continuación, se exploran las posibilidades del Bio-DME y del Bio-Metanol como vectores energéticos hacia un sistema energético sostenible, ya que en este trabajo de fin de grado se trabaja y estudia la obtención de ambos compuestos mediante la hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub> a condiciones de presión muy inferiores a las utilizadas según la bibliografía.

### **1.2.1. Bio-DME**

El dimetil éter es un gas incoloro e inodoro con la fórmula química:  $H_3C - O - CH_3$ . Se encuentra a temperatura y presión ambiental y por lo tanto se almacena y maneja de forma líquida bajo presión o en depósitos refrigerados. El DME es principalmente utilizado como propelente en aerosoles. Además, es inofensivo, no es corrosivo, no es tóxico, no es cancerígeno ni mutágeno, no contribuye al efecto invernadero y no produce ozono (Good *et al.*, 2003).

Para producir DME se usa gas de síntesis, es decir, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono o dióxido de carbono; obtenido a partir del reformado de gas natural, gasificación de carbón, biomasa o residuos orgánicos. Dependiendo del origen del gas de síntesis, usado para la generación de este combustible, se produce Bio-DME o DME, cuando el gas de síntesis es obtenido a partir de biomasa o residuos orgánicos, como es el caso de este trabajo, se produce Bio-DME, si es obtenido a partir de gasificación de carbón o el reformado del gas natural u otras fuentes no renovables, se habla de DME. En la *Figura 1.3* se muestra la estructura molecular del DME.





**Figura 1.3:** Estructura molecular del DME.

El dimetil éter se suele utilizar como combustible sintético limpio, ya que tiene un número de cetano alto y propiedades físicas similares a las que presentan los gases licuados del petróleo (GLP). Su combustión genera una pequeña cantidad de  $NO_x$ , casi cero  $SO_x$  y partículas. Por lo tanto, se considera como una alternativa sostenible al Diesel y al GLP (Parvez *et al.*, 2018). A continuación, en la *Tabla 1.1* se presenta una comparativa del Bio-DME y el Diesel tradicional:

**Tabla 1.1:** Propiedades del Bio-DME y el Diesel (Park *et al.*, 2013).

Propiedad	Unidad	DME	Diesel
Estructura química		$CH_3-O-CH_3$	---
Peso molecular	g/mol	46	170
Contenido de carbono	mass %	52.2	86
Contenido de hidrógeno	mass %	13	14
Contenido de oxígeno	mass %	34.8	0
Relación carbono-hidrógeno		0.337	0.516
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	667	831
Número de Cetanos		>55	40 – 50
Temperatura de autoignición	K	508	523
Relación masa estequiométrica aire/combustible		9	14.6
Punto de ebullición a 1 atm	K	248.1	450 – 643
Poder calorífico inferior	MJ/kg	27.6	42.5
Presión de vapor	kPa	530	<<10

En comparación al combustible tradicional, Diesel, la *Tabla 1.1* muestra que el DME tiene un poco más de un cuarto del peso molecular del Diesel, también una baja proporción de carbono/hidrógeno, una densidad y poder calorífico menores (más adelante

en el texto se explicará a que afectan estos parámetros). Además, es transparente bajo condiciones normales de presión y temperatura (1atm y 298K), y tiene un olor suave y dulce como todos los éteres.

Se usa para diversos fines, como, por ejemplo: mezcla de GLP, combustible para transporte, como sustituto del Diesel, combustible para generación de energía eléctrica utilizando turbinas de gas, y también como intermediario químico para la producción de olefinas y gasolina. Además, puede usarse para producir gas de síntesis e hidrógeno a través de algunas reacciones químicas (Fleisch *et al.*, 2012). A parte de ser un biocombustible beneficioso para el medioambiente y tener múltiples aplicaciones, consta con más ventajas frente a los combustibles tradicionales, entre ellas destacan:

- Fuente renovable: El Bio-DME se considera una fuente renovable, inagotable, sostenible y no dañina para la salud ya que no es tóxico, no es carcinogénico, es biodegradable y no daña la atmósfera. Además, su uso ayuda a la reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero.
- Nivel de emisiones bajo: Un motor que use DME como combustible, genera menos emisiones de escape y menos ruido que el mismo motor funcionando con Diesel. Además, casi no se produce humo y las emisiones de óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) se pueden reducir a niveles muy bajos, esto se debe a que el DME se evapora más rápido, y el tiempo de ignición es más corto en comparación con el funcionamiento Diesel (Himabindu *et al.*, 2012), por lo que tiene ventajas medioambientales.
- Almacenamiento: El compuesto en cuestión se puede licuar fácilmente a bajas presiones, lo que lo hace fácil de almacenar y transportar como un líquido. (Himabindu *et al.*, 2012).

Sin embargo, presenta también algunas desventajas a tener en cuenta:

- Adaptaciones/modificaciones necesarias para vehículos: El biocombustible presenta una densidad y un poder calorífico menores que el gasóleo, por lo que, para conservar los niveles de rendimiento de los vehículos, los sistemas de inyección han de ser modificados debido a la necesidad de una mayor cantidad de combustible. También, es menos lubricante y viscoso que el gasóleo, lo que

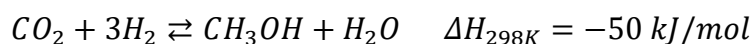
resulta en mayores desgastes en las partes móviles del motor (Van Zeebroeck, 2002).

No obstante, esto no impide la producción y el desarrollo de esta prometedora alternativa del combustible tradicional. Existen principalmente dos maneras de obtener DME, la directa y la convencional o indirecta.

Actualmente, se fabrica principalmente a través del método convencional, mediante de un proceso en dos etapas, la primera etapa consiste en la conversión de hidrógeno y dióxido de carbono, en metanol y la segunda etapa donde se usa el metanol como materia prima, y se produce la reacción de deshidratación de este, a DME. Químicamente hablando las dos etapas que constituyen el método convencional, se dividen en las siguientes reacciones:

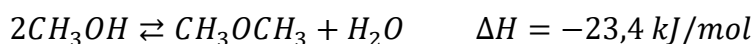
### **1. Síntesis de metanol (primera etapa):**

El metanol se genera a partir del gas de síntesis, a través de una reacción reversible exotérmica en fase gas, y con un catalizador metálico. Las condiciones óptimas para la síntesis de metanol son 50 - 100 atm y 200 - 280°C (Karagoz, 2014).



### **2. Deshidratación de metanol (segunda etapa):**

Para esta segunda reacción se emplean generalmente catalizadores de carácter ácido, este protona el alcohol primario, haciéndolo vulnerable al ataque de otra molécula de alcohol, lo que genera la formación del éter. Las condiciones ideales de reacción para el reactor son 10 - 20 atm y 220 - 280°C (Karagoz, 2014).



En el método convencional se pueden diferenciar dos pasos estructurados para la obtención de DME, mientras que el método directo, como indica su nombre, la reacción tiene lugar en una sola etapa.

El método directo, consiste en la combinación de las dos etapas, la hidrogenación del dióxido de carbono y la deshidratación de metanol a DME, en una sola etapa y en el mismo reactor, utilizando catalizadores bifuncionales bajo condiciones similares a las de

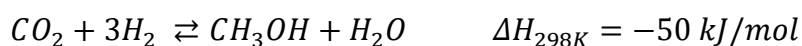
la reacción de síntesis de metanol. Los catalizadores bifuncionales necesarios para la producción directa de DME, requieren la combinación del carácter metálico, para la hidrogenación selectiva de CO<sub>2</sub> a metanol, y carácter ácido, para la deshidratación posterior de metanol para producir DME (Mota *et al.*, 2021).

Las reacciones en este proceso son:

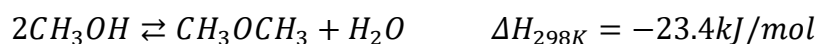
- Reacción de formación de monóxido de carbono:



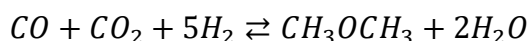
- Reacción de formación de metanol:



- Reacción de formación del dimetil éter:



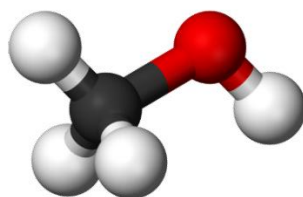
Siendo la reacción global:



Para concluir, el Bio-DME resulta ser de los biocombustibles con mejores características y múltiples usos, por consecuencia resulta tan interesante su investigación y producción, como necesaria para sustituir las energías convencionales, y así cumplir con los objetivos de los tratados ambientales internacionales y la Agenda 2030.

### 1.2.2. Bio-Metanol

El Metanol, también denominado alcohol metílico (*Figura 1.4*), es uno de los compuestos químicos más elementales, pero más importantes. El metanol es un líquido incoloro que hierve a 64,96°C y se solidifica a -93,9°C. Forma mezclas explosivas con el aire y arde con una llama no luminosa y es completamente miscible en agua (Britannica, 2023).



**Figura 1.4:** Estructura molecular del Metanol.

Alrededor del 85% del metanol producido se utiliza en la industria química como material de partida para producir una amplia variedad de compuestos orgánicos, tales como éter metílico, éster metílico, plásticos, o como disolvente industrial, ya que tiene un precio relativamente barato y es menos tóxico que los disolventes industriales convencionales (Otto *et al.*, 2000).

Entre las variadas aplicaciones energéticas de este compuesto orgánico cabe destacar, que puede mezclarse con gasolina convencional sin requerir modificaciones técnicas en los vehículos, a diferencia del Bio-DME, donde algunas modificaciones son necesarias. La mayoría de los vehículos que utilizan metanol usan M85, una mezcla de 85% de metanol y 15% de gasolina sin plomo (Cifre *et al.*, 2007).

También el metanol puede servir para almacenar energía, ya que es un combustible fácilmente transportable, y que sirve para producir intermedios e hidrocarburos sintéticos (Bozzano *et al.*, 2016). Actualmente se investiga, para usarlo en la tecnología “Power to liquid”, el principal objetivo de esta tecnología es usar la energía eléctrica generada por las fuentes renovables, que no se pueda guardar, para producir H<sub>2</sub> a través de electrolisis y agua, después este hidrógeno puede ser transformado a Bio-Metanol a través de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> capturado, como un medio de almacenamiento de energía (Lee *et al.*, 2020).

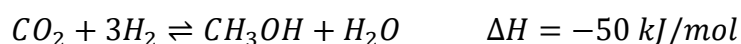
Sin embargo, a la hora de aprovecharlo energéticamente hace falta considerar sus propiedades químicas que difieren bastante de las de la gasolina o combustibles tradicionales. Por ejemplo, tiene la mitad de la densidad energética en comparación con el Diesel, por lo que se necesita mucho más metanol que Diesel para obtener la misma energía (Olah, 2005).

El metanol puede sintetizarse a partir del hidrógeno y varias materias primas que contienen carbono, por ejemplo, el gas natural, el carbón o la biomasa; También se puede usar monóxido o dióxido de carbono proveniente de los gases de escape de plantas de energía alimentadas por combustibles fósiles o de la atmósfera (Cifre *et al.*, 2007). Cuando se sintetiza a partir de una fuente de renovable, se habla de Bio-Metanol, análogamente al Bio-DME. La reacción de síntesis de metanol es la expuesta en el apartado anterior, ya que precede a la reacción de formación de dimetil éter.

A partir del monóxido de carbono:



A partir del dióxido de carbono:



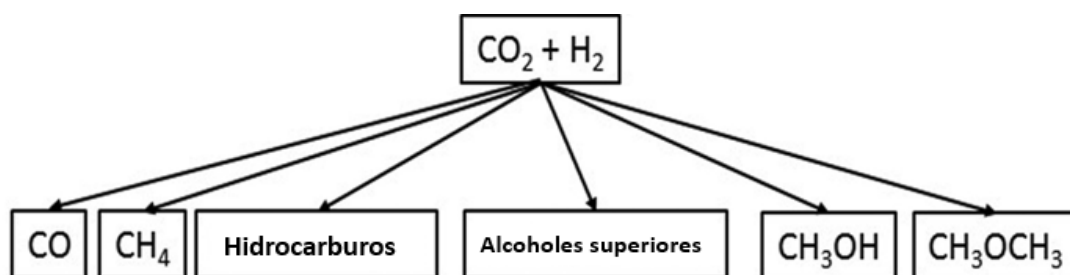
Por último, se añade una tabla comparativa (*Tabla 1.2*) de estos dos biocombustibles discutidos. La principal diferencia que se observa entre ambos biocombustibles está en el estado físico a temperatura ambiente, dado que el metanol es un líquido incoloro, mientras que el dimetil éter es un gas incoloro con un leve olor a gasolina. El punto de ebullición del metanol es aproximadamente 64 °C, mientras que el del dimetil éter es de -24,81 °C. En cuanto a las propiedades químicas, el metanol es un alcohol, mientras que el dimetil éter, como su propio nombre indica es un éter, por lo que el metanol, es más inflamable y tóxico, que el dimetil éter.

**Tabla 1.2:** *Propiedades del DME y el metanol (Nasser et al., 2016).*

Propiedad	Metanol	Dimetil Eter
Apariencia (25°C), color	Líquido, transparente	Gas, transparente
Peso Molecular	32.04 g/mol	46.068 g/mol
Punto de fusión	-97.8°C	-141.49°C
Densidad (gas, 25°C, 1atm)	791.8 kg/m <sup>3</sup>	647.85 kg/m <sup>3</sup>
Punto de ebullición	64.5°C	-24.81°C
Factor de compresibilidad	0.224	0.97735
Gravedad específica	0.7915	1.59

### 1.3. Hidrogenación del CO<sub>2</sub>

La hidrogenación es una de las transformaciones fundamentales en síntesis orgánica, y como su nombre indica se usa para añadir hidrogeno a otro compuesto, sus aplicaciones industriales van desde productos químicos finos hasta la síntesis de productos farmacéuticos (Wang *et al.*, 2015). La hidrogenación del CO<sub>2</sub> se usa principalmente para obtener recursos energéticos. En la *Figura 1.5* se observa un esquema general de los principales productos y subproductos que se pueden obtener a partir de esta reacción.



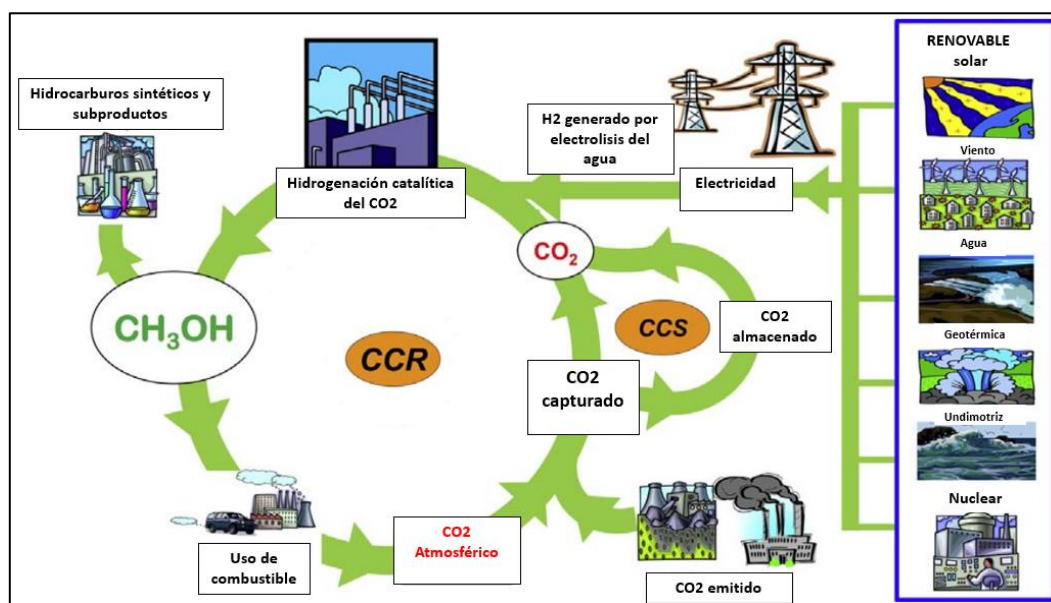
**Figura 1.5:** Esquema de los compuestos que se producen en la hidrogenación del CO<sub>2</sub>.  
 (Minyukova *et al.*, 2023)

Se consideran principalmente dos tipos de hidrogenación, la catalítica y no catalítica. Por hidrogenación catalítica se entiende a la reacción de hidrogenación que se realiza en presencia de catalizadores, siendo estos, sustancias químicas con la capacidad de acelerar una reacción, sin intervenir en ella, por lo que no afecta a los productos.

Dentro de la hidrogenación catalítica, se diferencia otra subdivisión, dependiendo del tipo de catalizador que se use tenemos catálisis heterogénea o homogénea. La catálisis heterogénea se realiza usando un catalizador sólido en un medio líquido o gaseoso, es decir el catalizador se encuentra en una fase distinta a los reactivos, mientras que la catálisis homogénea se refiere a la catálisis realizada por un catalizador en una solución líquida o gaseosa, en la misma fase que los reactivos.

El segundo tipo de hidrogenación es aquella sin catalizador, esta técnica se realiza a temperaturas elevadas, presiones altas y con una gran cantidad de hidrógeno. Esta técnica se usa para hidrogenar compuestos aromáticos y algunos compuestos orgánicos.

El objeto de este estudio se desarrolla alrededor de la hidrogenación del CO<sub>2</sub>. La hidrogenación del dióxido de carbono se entiende como una manera de darle una segunda vida a este compuesto, pasando así de ser un compuesto dañino tanto para la Tierra como para la humanidad a convertirse en variados productos energéticos, incluso menos nocivos (*Figura 1.6*). Además, si el dióxido de carbono usado es capturado de la atmósfera, el beneficio de este proceso es doble, ya que se reduciría la contaminación medioambiental.



**Figura 1.6:** Ciclo neutro en carbón en el contexto del uso del CO<sub>2</sub> como recurso mediante la hidrogenación. (Kar et al., 2018).

Como se ha mencionado anteriormente, el dióxido de carbono se puede hidrogenar de dos formas, directa o indirectamente. La hidrogenación indirecta del CO<sub>2</sub> se realiza añadiendo hidrógeno a un compuesto orgánico intermedio, como un aldehído, un ácido carboxílico, o metanol (para el caso anterior) para producir un producto final, como ésteres, es por ello por lo que este método consta de varias etapas, con diferentes reactores. Mientras que la técnica directa, se obtiene directamente el producto final deseado y se usa un solo reactor por lo que tiene una sola fase o etapa.

También la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metano (reacción de Sabatier) es otra opción para transformar el CO<sub>2</sub> en un producto con valor energético, pero el mayor consumo de H<sub>2</sub>, la menor energía por volumen y el almacenamiento más difícil con respecto a los



compuestos oxigenados como el metanol y el DME hace que sea una alternativa poco práctica (Saeidi *et al.*, 2021).

En esta investigación se estudia la reacción de hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub> para dar lugar a Bio-DME y Bio-Metanol, en una sola etapa y un solo reactor, por lo tanto, se usa el método de hidrogenación directo.

### **1.3.1. Catalizadores para la hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub>**

Los catalizadores empleados para este tipo de reacción se han estudiado previamente a través de la bibliografía en relación con la hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub>, para dar lugar a Bio-DME y Bio-Metanol. En la *Tabla 1.3* se presenta un resumen de los estudios encontrados destacando el catalizador, soporte, método de preparación, condiciones de reacción y observaciones más relevantes.

En cuanto a los catalizadores empleados en la hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub>, se puede observar el uso de catalizadores bifuncionales, empleando metales transición y/o nobles como Cobre, Cadmio, Paladio, entre otros, para conferir el carácter hidrogenante al catalizador, que transforma el CO<sub>2</sub> en metanol, y utilizando un soporte como SAPO, H-ZSM, y sílice amorfa que le aporta el carácter ácido al catalizador, favoreciendo así la deshidratación de metanol a dimetil éter. También cabe destacar en las condiciones de reacción el empleo de altas presiones (entre 20 y 41 bar).

La finalidad de este trabajo de fin de grado es preparar catalizadores utilizando un soporte natural de bajo costo y gran disponibilidad en Canarias como lo es la Pumita e incorporando metales de transición como Cobre, Zinc y Hierro, además de estudiar la viabilidad de la hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub> utilizando estos catalizadores para obtener Bio-DME y/o Bio-Metanol, a condiciones de presión inferiores a las encontradas en la bibliografía.

**Tabla 1.3:** Recopilación de datos bibliográficos sobre las condiciones y catalizadores empleados para la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono (Elaboración propia).

Catalizador	Soporte	Relación	Método de preparación	Condiciones	Observaciones/Conclusiones	Referencia
$CuO/ZnO/Al_2O_3$	$SiO_2 - Al_2O_3$ ( $Si/Al = 40$ )	$Cu_2 - Zn_1 - Al_6$	Coprecipitación + Encapsulación núcleo-carcasa	$T = 266^\circ C$ $P = 30 \text{ bar}$ $V_{esp} = 1800 \frac{ml}{h \cdot g_{cat}}$ $\frac{CO_2}{H_2} = 1:3$	Se ha logrado hasta un 42% de selectividad para el DME y de rendimiento un 19,9% siempre para el DME, y una conversión del $CO_2$ de hasta el 47,1%	Zha <i>et al.</i> (2012)
$MaZrO$ ( $Ma = Cd, Ga$ )	Matriz reticular de $ZrO_2$	11.5% $MaZrO_x$	Coprecipitación	$T = 300^\circ C$ $P = 20 \text{ bar}$ $V_{esp} = 3000 \text{ a } 12000 \frac{ml}{h \cdot g_{cat}}$ $\frac{CO_2}{H_2} = 1:3$	Se ha logrado hasta un 80% de selectividad para el MeOH y una alta conversión del $CO_2$ (4,3% - 12,4 %)	Wang <i>et al.</i> (2019)
$Cu - In - Zr - O$ (CIZO) + zeolita comercial SAPO - 34	SAPO - 34	$2Cu: 3In: 2Zr$	Coprecipitación + Mezcla física	$T = 310^\circ C$ $P = 30 \text{ bar}$ $V_{esp} = 3000 \text{ a } 12000 \frac{ml}{h \cdot g_{cat}}$ $\frac{CO_2}{H_2} = 1:3$	Se ha obtenido hasta un 80% de selectividad para el MeOH y entre el 36,1 y 65,1 % para el DME	Yao <i>et al.</i> (2020)
Aleación de $Pd - Zn + H - ZSM - 5$	$H - ZSM - 5$ ( $SiO_2/Al_2O_3 = 30, 1.58 \text{ g,}$ )	$1Pd: 5Zn$	Impregnación	$T = 270^\circ C$ $P = 20 \text{ bar}$ $V_{esp} = 3500 \text{ h}^{-1}$ $\frac{CO_2}{H_2} = 1:3$	Es posible aumentar la conversión de $CO_2$ mediante la introducción de sitios de ácidos de Brønsted, ya que impulsan la deshidratación del MeOH a DME.	Bahruji <i>et al.</i> (2018)

<p>Catalizador bimetalico de núcleo-carcasa <math>CuIn@SiO_2</math></p>	<p><math>SiO_2</math></p>	<p>8,0 % en peso de Cu y 6,6 % en peso de In</p>	<p>Método solvotérmico y calcinación</p>	<p><math>T = 475^{\circ}C</math>  <math>P = 20 \text{ bar}</math>  <math>V_{esp} = 5000 \text{ a } 20000 \frac{ml}{h \cdot g_{cat}}</math>  <math>\frac{CO_2}{H_2} = 1:3</math></p>	<p>La combinación <math>CuIn@SiO_2</math>, muestra estabilidad catalítica debido a la formación de núcleo-carcasa y un excelente rendimiento catalítico. Se obtuvo una selectividad de 78.1% de MeOH, y una conversión de <math>CO_2</math> del 9,8%</p>	<p>Shi <i>et al.</i> (2019)</p>
<p>Catalizador bimetalico de Pd – Cu</p>	<p>Sílice amorfa</p>	<p>Pd y Cu son 5,7 % en peso y 10 % en peso</p>	<p>Impregnación secuencial</p>	<p><math>T = 250^{\circ}C</math>  <math>P = 41 \text{ bar}</math>  <math>V_{esp} = 3600 \frac{ml}{h \cdot g_{cat}}</math></p>	<p>La combinación de Cu y Pd produjo una fuerte promoción sinérgica de la tasa de formación de <math>CH_3OH</math> para proporciones atómicas de Pd/(Pd + Cu) de 0.25-0.34 .</p>	<p>Jiang <i>et al.</i> (2015)</p>

## 1.4. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es evaluar la viabilidad de producir biocombustibles, concretamente Bio-DME y Bio-MeOH, mediante la reacción de hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub> a bajas presiones. En particular:

- Estudio del arte sobre los catalizadores empleados en la obtención de Bio-DME y Bio-Metanol por hidrogenación del CO<sub>2</sub>.
- Síntesis y caracterización de nuevos catalizadores utilizando la Pumita como soporte e incorporando metales como Cobre, Zinc y Hierro en distintas proporciones.
- Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a bajas presiones para estudiar su comportamiento, rendimiento de la reacción y selectividad hacia los biocombustibles deseados.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se procede a describir el procedimiento experimental seguido, tanto para la síntesis y caracterización de los catalizadores elaborados, como para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, así como, los instrumentos y productos químicos empleados.

### 2.1. Síntesis de los catalizadores

Uno de los aspectos centrales de este estudio es la síntesis de catalizadores, por lo que a continuación se expondrá el método empleado para la elaboración de los mismos. En este proyecto, se ha utilizado pumita como soporte catalítico, siendo esta capaz de conferir el aspecto ácido al catalizador, necesario para la deshidratación del metanol a DME.

Por lo tanto, los catalizadores sintetizados, son catalizadores bifuncionales, ya que constan de un carácter ácido y un carácter reductor debido a los metales adicionados (Cobre, Zinc o Hierro). Para obtener catalizadores con estas características se usó el método de impregnación incipiente.

Los catalizadores preparados son los siguientes:

- Pumita + Cu.

- Pumita + Cu-Zn, proporción 2:1.
- Pumita + Cu-Zn, proporción 1:2.
- Pumita + Cu-Fe, proporción 2:1.
- Pumita + Cu-Fe, proporción 1:2.

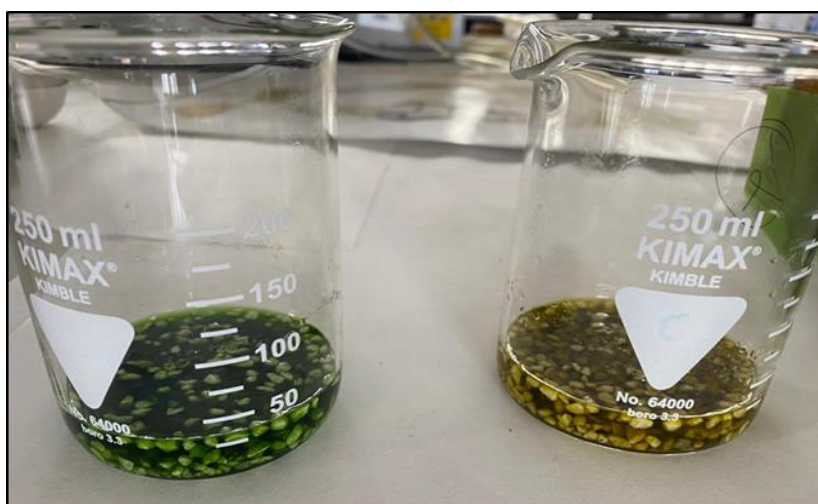
Para cada uno de los catalizadores se realizaron los siguientes pasos, pero con concentraciones distintas dependiendo de las proporciones que se requieren de cada metal (Cobre, Zinc y Hierro).

En primer lugar, se pesa la cantidad de precursor necesaria de los metales para cada catalizador según las proporciones requeridas, para ello se usaron nitratos de cada metal, es decir,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , por lo que resulta necesario hacer el cálculo para saber la cantidad de nitrato del metal necesaria para preparar 10g de pumita con un 15% de óxido metálico en los catalizadores.

En segundo lugar, se disuelven ambas sales en etanol y se mezclan entre sí, después se añaden sobre la pumita, previamente sumergida con etanol (*Figura 2.1*). Una vez completada la mezcla de metales – soporte, se coloca en un baño de ultrasonido a 40°C durante 3,5 horas (*Figura 2.2*). Las cantidades usadas de cada compuesto metálico se presentan en la *Tabla 2.1*.

**Tabla 2.1:** *Cantidades usada de cada compuesto para obtener el catalizador con las proporciones deseadas.*

Catalizadores	Proporciones	Masa de $Cu(NO_3)_2$ (g)	Masa de $Zn(NO_3)_2$ (g)	Masa de $Fe(NO_3)_3$ (g)
Cu/Pumita	1:1	4,5562	-	-
CuZn/Pumita	2:1	3,0142	1,8558	-
CuZn/Pumita	1:2	1,4776	3,7052	-
CuFe/Pumita	2:1	3,1628	-	1,1604
CuFe/Pumita	1:2	0,9084	-	2,5639

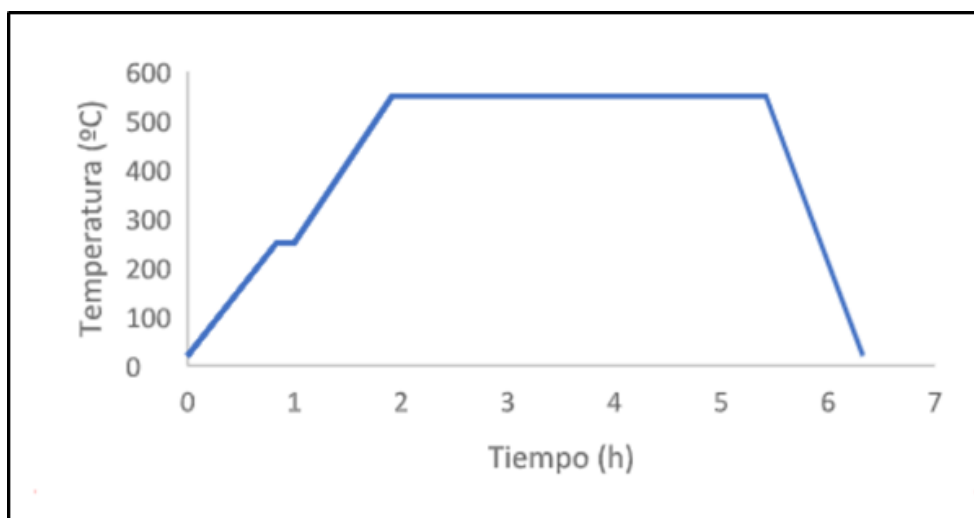


**Figura 2.1:** *Catalizador Cu/Fe-Pumita 2:1 (izq.) y Catalizador Cu/Fe-Pumita 1:2 (der.) en la síntesis.*



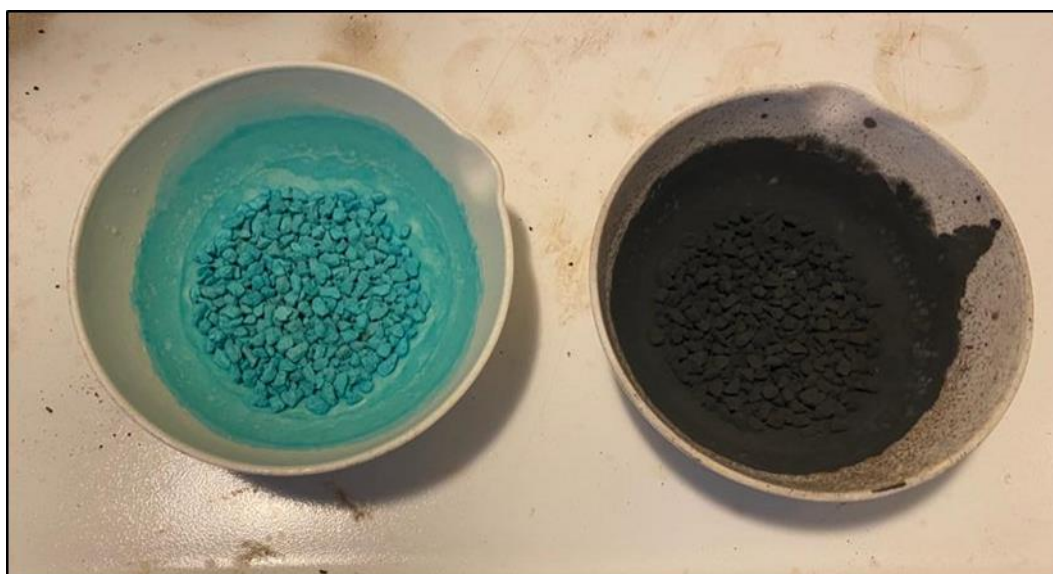
**Figura 2.2:** *Catalizador Pumita - Cobre en baño de ultrasonidos.*

Posteriormente, el catalizador debe ser secado en un horno a una temperatura de 105°C durante al menos 8-10 horas y, finalmente, se calcina en la mufla con el perfil de temperaturas correspondiente (*Figura 2.3*).



**Figura 2.3:** Perfil de temperatura de calcinación usado.

Una vez se han calcinado los catalizadores ya se pueden caracterizar mediante las diferentes técnicas. En la *Figura 2.4* se muestra una fotografía de un catalizador antes y después de calcinar.



**Figura 2.4:** Catalizador de Cu- Zn antes de ser calcinado (izq.), después de ser calcinado (derecha).

## 2.2. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores se realizó a través de dos técnicas para determinar algunas de sus propiedades fisicoquímicas y estructurales que sirven como argumentación en relación con su actividad catalítica en la producción de biocombustibles. A continuación, se describe brevemente el funcionamiento y fundamento teórico detrás de

cada técnica. La técnica de Difracción de Rayos X se llevó a cabo por el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna (ULL) y la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) que se realizó en el departamento de Ingeniería Química de la ULL.

### **2.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)**

La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica versátil para caracterizar químicamente muestras sin la destrucción de estas (Chen *et al.*, 2015). Esta técnica proporciona información básica sobre la estructura molecular de los componentes orgánicos e inorgánicos.

Su mecanismo de funcionamiento se basa en la absorción de una onda infrarroja según los enlaces químicos y estructurales de las moléculas. La absorción de radiación infrarroja sucede cuando un fotón transfiere a una molécula y la excita a un estado de energía más alto (Parikh *et al.*, 2005). Los estados excitados resultan en vibraciones de los enlaces moleculares que ocurren a diferentes números de ondas (o frecuencias) en la región infrarroja del espectro de luz. El número de onda de cada pico de absorción IR se determina por las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de la molécula correspondiente, y se obtiene, por lo tanto, la huella dactilar molecular de ese grupo funcional.

Para caracterizar los catalizadores según esta técnica se han usado el equipo de FTIR del departamento de Ingeniería Química de la ULL. Se trata de un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier Agilent Cary 630, con un rango espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y una resolución máxima de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Particularmente, la técnica usada en el FTIR (Infrarrojos) es la reflectancia total atenuada ATR, con cristal de diamante.

La espectroscopia ATR FTIR se produce cuando una radiación infrarroja entra en un elemento de reflexión interna (IRE), por ejemplo, un prisma hecho de ZnSe, silicio, o diamante (como es este caso), con alto índice de refracción. El IRE usado en la ATR, está diseñado de forma que el ángulo de incidencia del haz de IR es mayor que el ángulo crítico y, por lo tanto, se produce una reflexión interna total, que da lugar a una onda estacionaria de radiación (llamada onda evanescente), sobre la superficie del IRE, que se



extiende a la muestra, ya que está en contacto con el IRE, formando así el espectro de infrarrojo de la muestra (Glassford *et al.*, 2013).

### **2.2.2. Difracción rayos X**

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica de análisis no destructiva en la que un haz de rayos X, de una longitud de onda específica, se hace incidir sobre una muestra cristalina. Esta prueba permite determinar si el material es cristalino o amorfo, las posibles fases cristalinas presentes en los catalizadores, y las diferencias estructurales o de cristalinidad entre ellos.

El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en que cuando los rayos X inciden en materiales sólidos, los electrones que rodean el núcleo de los átomos los desvían. Estas ondas dispersadas emitidas en múltiples direcciones interfieren entre sí. La naturaleza de la interferencia puede ser constructiva o destructiva, según la dirección y el tipo de interacción de las ondas (Fultz *et al.*, 2012).

Mediante esta técnica se puede detectar la estructura del sólido creado, pudiendo así diferenciar entre una estructura cristalina, es decir el sólido se presenta como una agrupación ordenada de átomos o una estructura amorfa, cuando se detecta la ausencia de una estructura ordenada y periódica en las muestras del sólido en cuestión. Esta diferencia se nota en el patrón de DRX, ya que, para los materiales amorfo, este patrón, solo indica el pico promedio máximo en un determinado ángulo de difracción, mientras que los materiales cristalinos muestran varios picos DRX distintos debido al arreglo estructurado de los átomos (Ali *et al.*, 2022).

Para esta investigación, la estructura cristalina de los materiales se determinó con la ayuda del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna (ULL). Se usó un difractómetro X'Pert Pro de Panalytical con un detector X'Celerator, con radiación Cu K $\alpha$  1,2, una intensidad de 40 mA y un potencial de 45 KV. Los difractogramas se hicieron entre los ángulos de 4 y 80 grados.

## **2.3. Sistema y proceso de reacción**

Posteriormente, a la síntesis y caracterización de los catalizadores especificados en los apartados anteriores, se procede a la segunda parte experimental de este trabajo, es decir el proceso de reacción. En este apartado se describirán tanto los pasos y fases que componen dicho proceso de reacción como los equipos e instrumentos usados para ello.

El proceso de reacción consta principalmente de cuatro fases: montaje, reducción del catalizador, reacción y desmontaje. Normalmente en un día se desmonta el reactor, se vuelve a montar con el catalizador correspondiente, y se reduce dicho catalizador, mientras que se reserva un periodo completo para la etapa de reacción, que es la más larga.

### **2.3.1. Equipo para la fase de reacción**

La reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo encamisado. Cuenta con un controlador PID (controlador proporcional, integral y derivativo) para la temperatura, mientras que la presión se regula con una válvula de alivio y se mide con dos manómetros.

El sistema consiste en una corriente de salida del reactor y tres corrientes de entradas para nitrógeno, dióxido de carbono e hidrógeno. Su diseño es a prueba de presión hasta 25 bar, aunque las válvulas no permiten alcanzar más de 15 bar. A continuación, en la *Figura 2.5* puede verse una foto del sistema de reacción usado:



**Figura 2.5:** *Sistema de reacción y equipamiento usado.*

En este sistema de trabajo se pueden destacar principalmente cinco zonas:

- Zona de alimentación: donde entran los reactivos, se dispone de dos líneas independientes, una de suministro de hidrógeno y otra de suministro de dióxido de carbono, en cada una de ellas se encuentra un regulador de flujo másico, necesarios para controlar el caudal en todo momento (*Figura 2.7*). Además, hay un suministro de nitrógeno, este gas no interviene en la reacción, sino que se usa para arrastrar gases del reactor cuando no está en uso o, eventualmente, como un gas inerte para aumentar la presión.
- Zona de mezcla o mixer: en esta zona (*Figura 2.7*), las dos líneas de  $H_2$  y  $CO_2$  convergen en una “T”, a partir de este punto sale una mezcla de los gases de reacción que es controlada por una válvula de globo y una válvula antirretorno para evitar el flujo inverso.

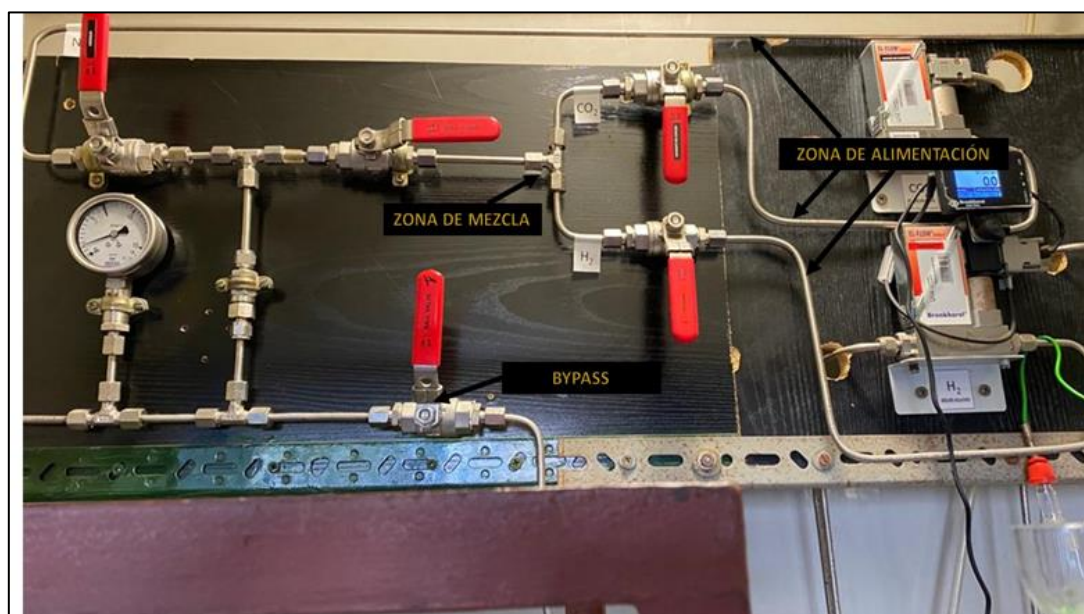
- Zona de reacción: está formada por el reactor tubular (*Figura 2.6*) de lecho fijo de acero inoxidable, que presenta un diámetro interno de 25mm y una longitud de 500 mm.



**Figura 2.6:** *Reactor tubular usado.*

- Zona de calentamiento: La reacción se controla mediante un horno tubular que rodea el reactor, regulada por un controlador PID que mantiene una temperatura preestablecida. Para medir esta temperatura, se utilizan cuatro termopares ubicados en: dentro del reactor próximo al lecho catalítico, en la pared interna del horno (Aquí están ubicados dos, uno para medir y otro para controlar la temperatura), y otro para medir la temperatura ambiente. Un indicador de temperatura permite observar los resultados en tiempo real.
- Zona de extracción o de salida de gases del reactor: Esta zona presenta un serpentín con un dispositivo de separación para condensar agua y otros elementos menores productos de reacciones de síntesis de DME. Después de este, hay una válvula de alivio y una salida conectada a la toma de muestra para su posterior análisis.
- Bypass: Esta línea ofrece una ruta alternativa desde el área de alimentación hasta la zona de extracción sin pasar por el reactor. Su objetivo es evaluar el flujo de la mezcla

de gases de alimentación antes de iniciar la reacción para luego utilizar esa medida de flujo para determinar la conversión de CO<sub>2</sub> y la selectividad de los productos (*Figura 2.7*).



**Figura 2.7:** Zona de alimentación, Bypass, Zona de mezcla.

- Zona de análisis de cromatógrafo: Durante la reacción se toman diferentes muestras, el equipo de laboratorio para el análisis de muestras empleado fue un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A, con un detector TCD, provisto con dos columnas cromatográficas, una para detectar gases permanentes y otra para hidrocarburos (*Figura 2.8*).

Además, el cromatógrafo está interconectado con un ordenador para procesar los datos mediante el software OpenLab CDS ChemStation, este programa se encarga de analizar y detectar los picos de los compuestos recogidos en el toma-muestras. Estos picos muestran la concentración de cada compuesto y el tiempo de retención de los componentes de la muestra, información que se usará posteriormente para sacar conclusiones acerca del rendimiento y selectividades de la reacción.

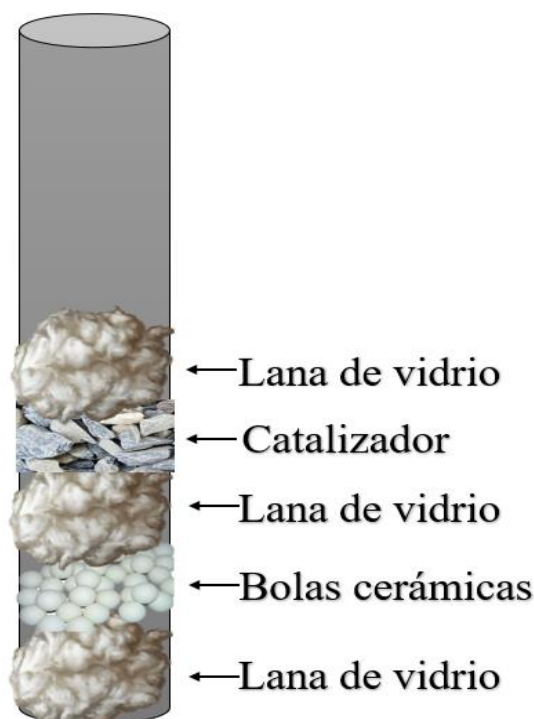


**Figura 2.8:** Zona de análisis de cromatógrafo.

### 2.3.2. Fase de montaje y desmontaje:

Después de cada reacción se desmonta y se vuelve a montar con el catalizador pertinente, para este paso es imprescindible usar siempre la misma metodología, en todos los experimentos, para garantizar así la confiabilidad de los resultados obtenidos. A continuación, se exponen los pasos seguidos rigurosamente para cada uno de los montajes:

- Se pesan 2,00 gramos del catalizador con el cual se está haciendo el experimento.
- Se pone un poco de lana de vidrio en el reactor y se prensa con ayuda de la herramienta destinada para ello hasta el fondo.
- Se introduce el relleno, o sea las bolas cerámicas, para formar el lecho del reactor y así soportar el catalizador que irá sobre él, además la presencia de bolas cerámicas garantiza el calentamiento homogéneo en toda la zona interna del reactor.
- Se inserta nuevamente lana de vidrio para que sirva de soporte y evite que el catalizador se deslice entre el relleno.
- Se introduce la cantidad pesada del catalizador.
- Se coloca lana de vidrio con la parte plana hacia abajo para encapsular el lecho catalítico, según el esquema de la *Figura 2.9*.



**Figura 2.9:** Esquema del montaje del interior del reactor (elaboración propia).

- Se coloca la tapa al reactor y se ajustan los tornillos, apretándolos de manera uniforme para que las presiones de todos queden equilibradas.
- Se comprueba si hay fugas en el reactor, para ello se coloca una válvula con manómetro en la tapa del reactor y otra válvula en la parte inferior del reactor, se llena de hidrogeno y se sumerge en agua.
- Una vez comprobado que no hay fugas se quitan las válvulas añadidas en el paso anterior y se acopla el reactor al sistema de reacción, se monta apretando cada racor con dos llaves y utilizando una sola mano para evitar sobrepresiones y desgastes.

### 2.3.3. Fase de Reducción

Una vez que el sistema haya sido completa y correctamente montado, incluyendo el lecho del reactor y las uniones para las entradas, y revisando posibles fugas, se procederá a la reducción del óxido metálico depositado en el catalizador. Esto se hará en una atmósfera reductora de hidrógeno a una temperatura de 305°C, una presión de 6 bar y un caudal de 62,5 mLn/min, estas condiciones se mantendrán durante un mínimo de 3,5 horas. Al

culminar este tiempo, se cerrarán las válvulas pertinentes para aislar el reactor y se apaga el controlador para que se enfríe el reactor.

#### **2.3.4. Fase de Reacción**

Para poder comenzar la fase de reacción, en primer lugar, hace falta presurizar y calentar el reactor. Esto se logra al pasar un caudal lo suficientemente elevado de hidrógeno a través del reactor, hasta lograr la presión necesaria. Una vez alcanzada la presión y la temperatura deseadas, es decir, 6,5 bar de presión y 270°C de temperatura en el reactor, se establecen los caudales de reacción en ambos controladores (el de H<sub>2</sub> y el de CO<sub>2</sub>) y se redirigen las entradas por el bypass. Esto permitirá medir ambos flujos y su mezcla sin que comience la reacción.

Una vez tomadas la medida de cada flujo, al menos tres veces cada una, se cierra el bypass y se vuelven a abrir las válvulas de entrada y salida del reactor y comienza la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono.

Durante la reacción, se van tomando varias muestras a diferentes tiempos de reacción, que servirán para calcular las conversiones y selectividades obtenidas con cada catalizador. Estas muestras se obtienen con un tomador de muestra de acero inoxidable que se conecta a la salida del reactor. Se toman muestras en tiempos específicos, una al inicio y luego dos cada 30 minutos y seis cada 60 minutos siendo por lo tanto la última muestra la tomada a los 420 minutos. El gas extraído se lleva al cromatógrafo de gases mencionado en el apartado 2.4.1, para separar los componentes de la mezcla y detectar compuestos como el CO<sub>2</sub>, CO, DME y Metanol.

### **3. RESULTADOS**

#### **3.1. Caracterización de los catalizadores**

En este capítulo se procede a discutir los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores por diferentes técnicas. Estas técnicas incluyen difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (IR), la difracción de rayos X fue realizadas en el SEGAI, y la infrarroja en el departamento de Ingeniería Química Industrial según lo descrito en el apartado de Material y Métodos. Es relevante mencionar la falta de



asistencia y técnicos del SEGAI, durante el periodo de investigación de este trabajo, ya que debido a esto no se pudieron realizar todas las técnicas de caracterización deseadas.

### 3.1.1. Espectroscopia FTIR:

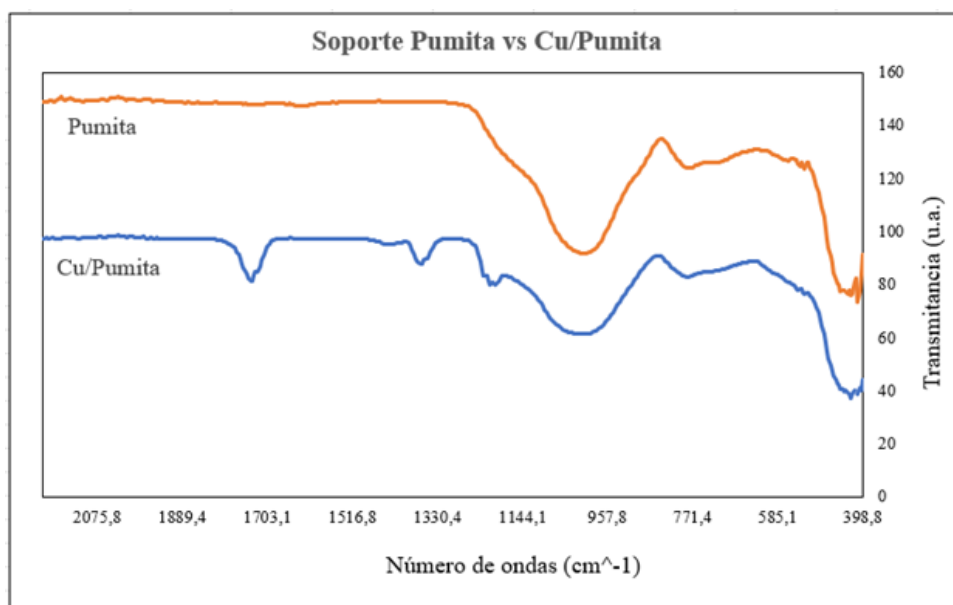
Los espectros de infrarrojo se agruparon en tres figuras diferentes, en cada una se comparan los resultados con la pumita impregnada con cobre. En primer lugar, tenemos la pumita, a continuación, los catalizadores impregnados con hierro, y por último los catalizadores con zinc. En el eje de las X se señala la intensidad de la radiación infrarroja, en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), mientras que, en el eje de las Y se encuentra indicada la intensidad de radiación infrarroja absorbida.

El espectro está compuesto por una serie de picos (bandas) de absorción, con diferente forma y a diferentes posiciones, dependiendo del compuesto en cuestión (Cortez, 2020). Para poder identificar los picos obtenidos y su significado se usará una la *Tabla 3.1*, obtenida a partir de la literatura investigada, además cabe destacar que no se graficaron todas las longitudes de onda ya que a partir de  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , no se observaban picos.

**Tabla 3.1:** *Bandas características IR y su interpretación (Valadez et al., 2019).*

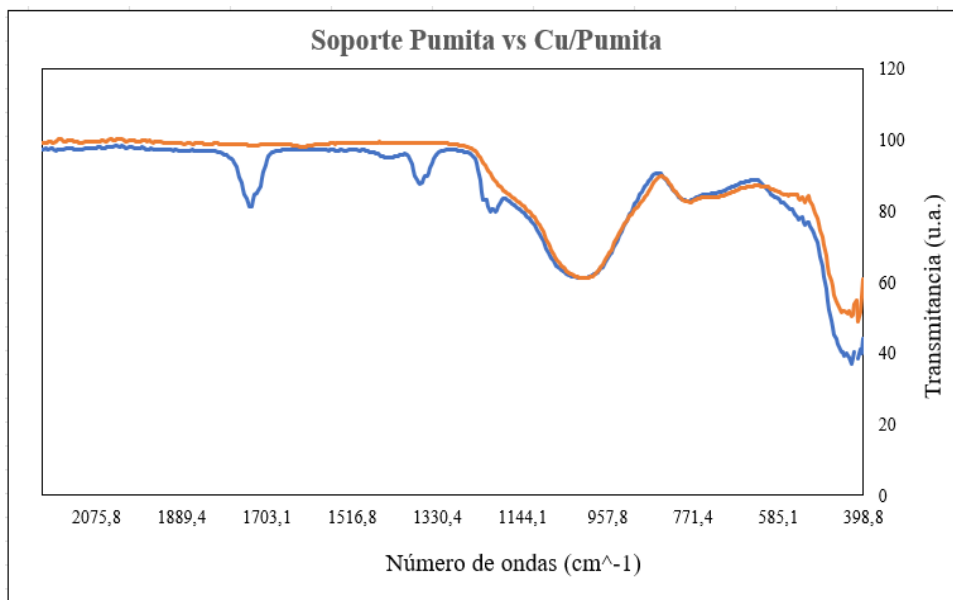
Longitud de onda $\text{cm}^{-1}$	Grupo Funcional
534-791	Vibraciones de estiramiento Al-O-Si
798	Vibración de estiramiento Al-O
915	Vibración de estiramiento Al-OH
1032	Vibración Si-O
3624-3690	Vibración de estiramiento O-H

En la *Figura 3.1*, analizando la pumita, en naranja, se puede distinguir como la señal más intensa, la banda ancha situada entre  $800$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , presentando una mayor intensidad a  $1010 \text{ cm}^{-1}$  que es característica de este tipo de estructuras, se atribuye a la vibración interna de los tetraedros de aluminio y silicio, este amplio rango de esta banda indica la naturaleza amorfa de estos materiales (Díaz, 2018). Además, las bandas en  $827$  y  $436 \text{ cm}^{-1}$ , también son señales características de los aluminosilicatos y corresponden a vibraciones de estiramientos y de flexión respectivamente de los grupos Al-O-Si.



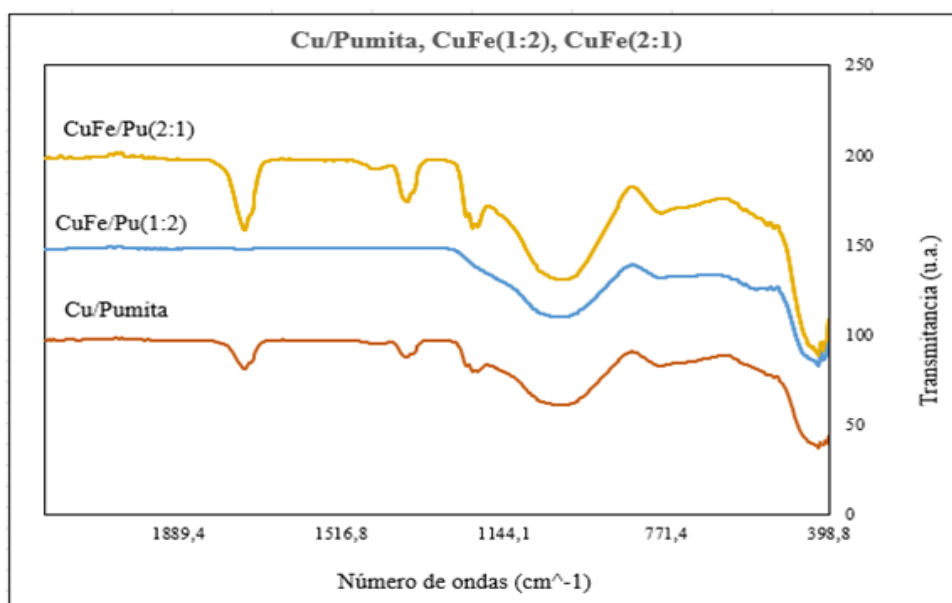
**Figura 3.1:** Espectros FTIR de la pumita y el catalizador Cu/Pumita.

Por consecuencia, se puede suponer que los tres picos que aparecen en el espectro del catalizador cobre-pumita (línea en azul) pertenecen al óxido de cobre o a la interacción de este metal con los grupos presentes en la superficie de la pumita. Se tienen dos primeros picos, menos intensos, situados a  $1203\text{ cm}^{-1}$  y  $1364\text{ cm}^{-1}$ , y otro más intenso a  $1736\text{ cm}^{-1}$ . Estos se aprecian mejor en la *Figura 3.2*:



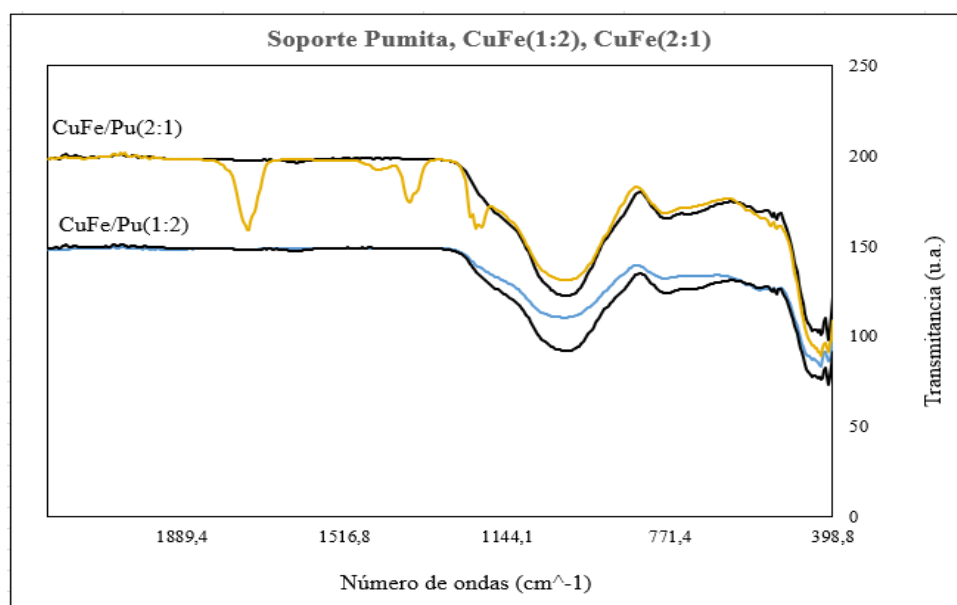
**Figura 3.2:** Espectros FTIR de la pumita y el catalizador Cu/Pumita sobrepuestos

Analizando el grupo de catalizadores de cobre-hierro, en la *Figura 3.3*, en principio no se observa ninguna diferencia, ni picos nuevos respecto al espectro impregnado solamente con cobre. Sin embargo, cabe mencionar que para el catalizador CuFe/Pumita (1:2) no se presencia ningún pico, solamente los picos característicos de la pumita, esto puede ser debido a que, al realizar el IR por la opacidad de la muestra no fuera suficiente la radiación para mostrar los picos.



**Figura 3.3:** Espectros FTIR de los catalizadores cobre-hierro y cobre-pumita.

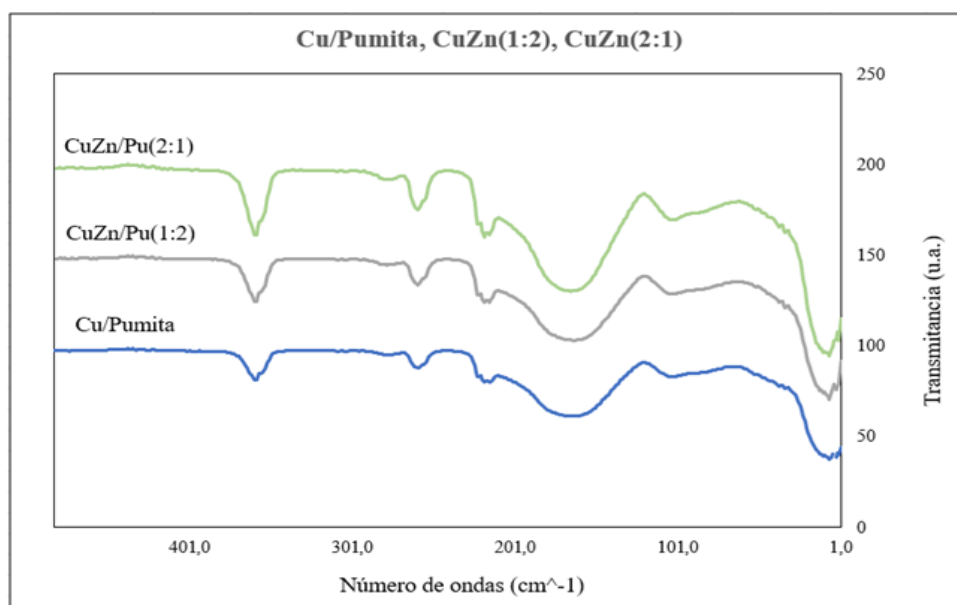
Además, en la *Figura 3.4*, donde se tiene el espectro infrarrojos de la pumita soporte, en negro, sobrepuesto a los espectros de los catalizadores de cobre-hierro, se puede apreciar, que el pico principal de la pumita ( $1010\text{ cm}^{-1}$ ), presenta una mayor intensidad antes de ser impregnado con las disoluciones de hierro, esto se puede relacionar con el mayor número de tetraedros presentes en la pumita original, la cual al ser impregnada sufre la destrucción de estos tetraedros  $\text{TO}_4$ , y por lo tanto la señal pierde intensidad (*Diaz, 2018*).



**Figura 3.4:** Espectros FTIR de la pumita y los catalizadores CuFe sobrepuestos.

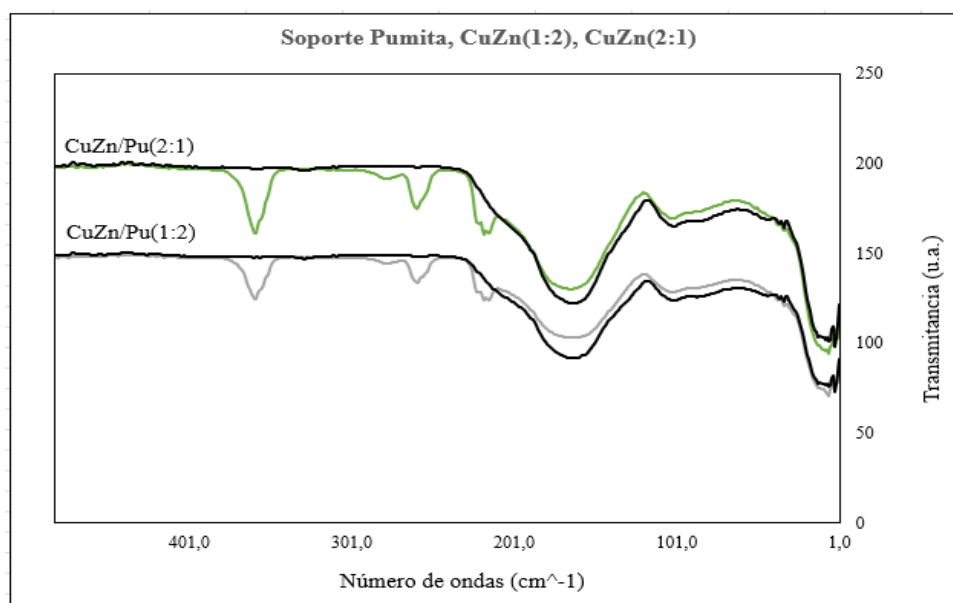
Se puede concluir que, la impregnación con la disolución de hierro es la causante de la pérdida de intensidad de la señal del pico situado a  $1010\text{ cm}^{-1}$ , ya que, a mayor proporción de este, mayor es la diferencia con el espectro de la pumita. Además, cuando se impregnó la pumita solo con cobre, no se notó diferencia en la intensidad de la señal.

Por último, se analizan los catalizadores de cobre - zinc, en la *Figura 3.5*, en principio, tampoco se observan nuevos picos frente al espectro impregnado solamente con cobre.



**Figura 3.5:** Espectros FTIR de los catalizadores cobre-zinc y cobre-pumita.

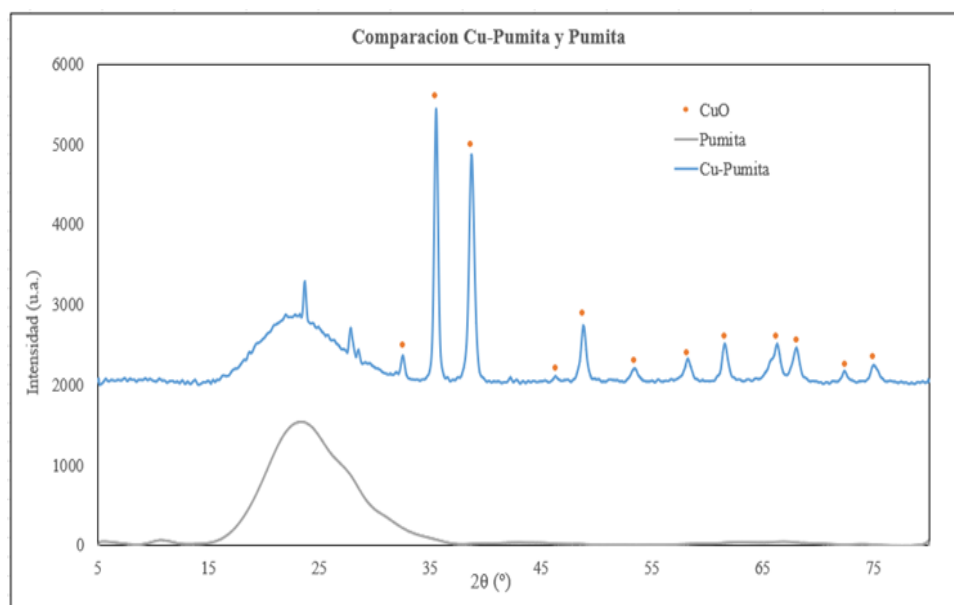
En la siguiente *Figura 3.6*, se observa como sobreponiendo los espectros de los catalizadores de cobre-zinc al espectro del soporte pumita, en negro, se llega, análogamente, a las mismas conclusiones comentadas para hierro. También se observa en todos los catalizadores sintetizados un aumento en la intensidad de los picos atribuidos al efecto de la incorporación del metal cuando se incorpora un segundo metal a la estructura.



**Figura 3.6:** Espectros FTIR de la pumita y los catalizadores CuZn sobrepuestos.

### 3.1.2. Difracción Rayos X:

La difracción de Rayos X resulta muy útil para conocer la estructura interna de los sólidos catalíticos preparados. Más concretamente, sirve para corroborar si los sólidos sintetizados presentan cristalinidad o no. Los resultados obtenidos para esta técnica de caracterización se han graficado en tres grupos diferentes, una para el catalizador de cobre-pumita (*Figura 3.7*), una para los catalizadores de hierro y cobre (*Figura 3.8*), y otra para los catalizadores de zinc y cobre (*Figura 3.9*).



**Figura 3.7:** Diffractogramas para la pumita y el catalizador Cu/Pumita.

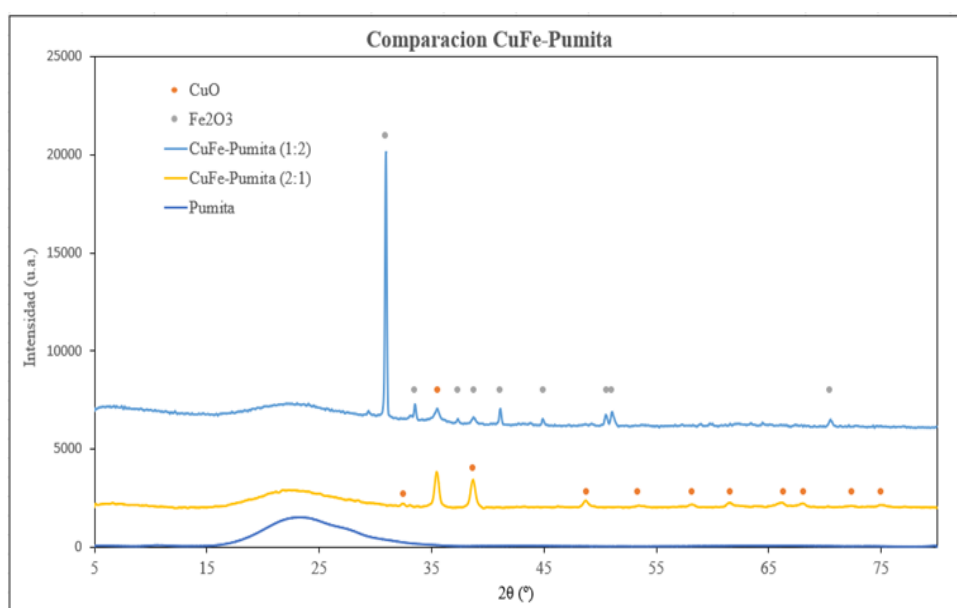
En la *Figura 3.7*, se pueden observar las diferencias entre el patrón de difracción de la pumita soporte y el catalizador cobre-pumita. A primera vista, resalta el pico ancho y fuerte entre 15 y 35° ( $2\theta$ ), típico de la estructura amorfa del  $\text{SiO}_2$  (compuesto que forma en gran parte la estructura de la pumita), este pico indica que es amorfa y que no hay estructura cristalina presente. Además, en el diffractograma de la pumita soporte, cabe mencionar la ausencia de picos que indiquen la presencia de impurezas como el sulfato de sodio y otros metales alcalinos, indicando así la alta pureza del soporte sólido utilizado para la síntesis de los catalizadores bifuncionales (Mourhly *et al.*, 2015).

No obstante, cuando la pumita se impregna con la disolución de cobre se observan varios picos, estos picos se atribuyen a la presencia de la fase cristalina de óxido de cobre en el catalizador cobre-pumita (puntos naranjas), indicando así que el cobre se incorpora a la pumita en forma de óxido de cobre.

En la *Figura 3.8* se muestra el análisis de los patrones DXR para el catalizador CuFe/Pumita, se han marcado con puntos naranjas los picos debido al óxido de cobre, y en gris los picos debido a la presencia de óxido de hierro, lo que indica que el hierro al igual que el cobre se incorpora a la pumita en forma de óxido de hierro. Debido a que el catalizador CuFe/Pumita (1:2), en azul claro, es el que contiene más cantidad de hierro, se aprecia la mayor cantidad de picos característicos del óxido de hierro en su patrón.

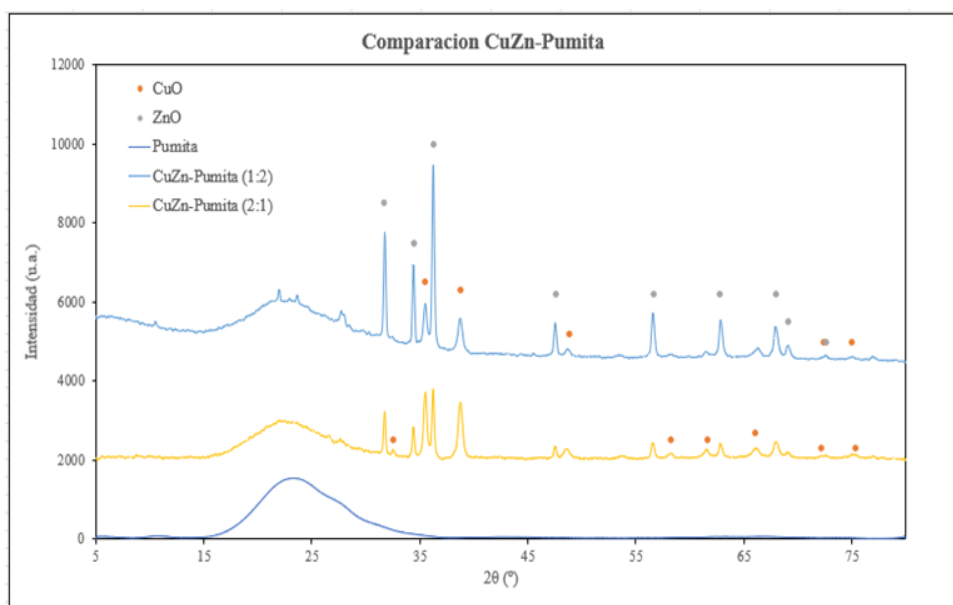
Paralelamente, para el patrón del catalizador CuFe/Pumita (2:1), en amarillo, se distinguen los picos característicos del óxido de cobre, ya que en este catalizador hay una mayor proporción de óxido de cobre.

Hay que mencionar también que, se aprecian picos de óxido de cobre en el CuFe/Pumita (1:2), sin embargo, estos tienen una menor área que los mismos picos del catalizador CuFe/Pumita (2:1), lógicamente, debido a las proporciones usadas. Por lo que se puede concluir que se han obtenido dos catalizadores con fases cristalinas, ambos con cobre y hierro, pero en distintas proporciones.



**Figura 3.8:** Diffractogramas para la pumita y los catalizadores CuFe/Pumita.

Para los catalizadores de cobre-zinc se ha hecho exactamente la misma gráfica, simplemente aquí el punto gris pasa a significar óxido de zinc, indicando así que para este metal también la incorporación a la pumita es en forma de óxido. Observando la *Figura 3.9*, se puede apreciar el mismo comportamiento análogo que en el caso anterior, los patrones de los catalizadores CuZn/Pumita (1:2) y (2:1) muestran una mayor cantidad, en cuanto a picos y área de estos, de óxido de zinc y óxido de cobre, respectivamente. Estas observaciones reflejan que, para este caso también, se han obtenido dos catalizadores con fases cristalinas, y con diferentes proporciones de óxidos de zinc y cobre y, por lo tanto, se puede suponer que la síntesis de catalizadores se ha llevado a cabo correctamente.



**Figura 3.9:** Difractogramas para la pumita y los catalizadores CuZn/Pumita.

## 3.2. Estudio de la obtención de biocombustibles

En este apartado se procede a discutir los resultados obtenidos en el estudio de la obtención de biocombustibles, mediante la hidrogenación catalítica del  $\text{CO}_2$ , usando los cinco catalizadores bifuncionales comentados en el apartado 2. *Materiales y métodos*, y comparándolos con los valores obtenidos con la pumita.

Se llevó a cabo una reacción para medir la actividad catalítica de cada catalizador y el soporte, observando el comportamiento de la reacción con cada uno de ellos. Sin embargo, para el catalizador CuFe/Pumita (1:2) se repitió la reacción, debido a un error experimental, además no se pudo tomar el último punto experimental (420 min) para el catalizador CuFe/Pumita (2:1).

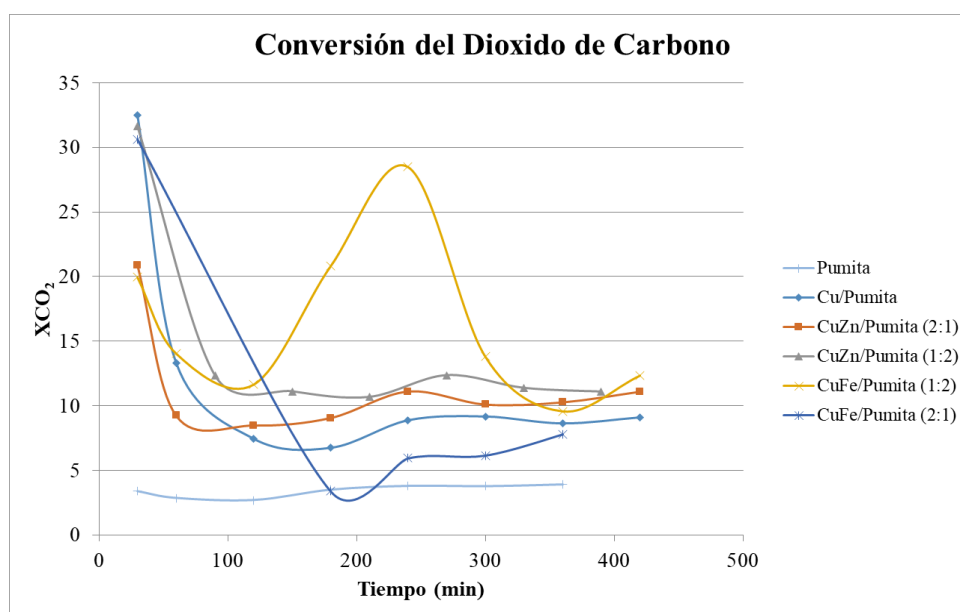
### 3.2.1. Conversión de $\text{CO}_2$ :

Como sucede en todas las reacciones químicas, no toda la cantidad de los reactivos introducida en el reactor se acaba convirtiendo en los productos deseados, solamente un porcentaje de estos llega a convertirse en productos y algunas veces en subproductos.



Es a partir de esta naturaleza científica que surgen conceptos como el rendimiento de reacción, conversión de reactivos, entre muchos otros. Para este trabajo se ha escogido la conversión de  $\text{CO}_2$ , como uno de los factores claves para determinar tanto la eficiencia como la eficacia de los catalizadores estudiados en la hidrogenación catalítica, orientada a la producción de biocombustibles de segunda generación.

A continuación, en la *Figura 3.10* pueden verse los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados, en cuanto a conversión del dióxido de carbono, de cada reacción, para cada catalizador:



**Figura 3.10:** Comparación conversión  $\text{CO}_2$  en las diferentes reacciones.

Observando la gráfica se detecta fácilmente la tendencia de las reacciones a una conversión de  $\text{CO}_2$  inicialmente elevada y bastante buena para este tipo de reacción, alrededor del 33%, aunque dos de los cinco catalizadores presentan una conversión menor, alrededor de un 20%, el CuFe/Pumita (1:2), y el CuZn/Pumita (2:1), esto se distingue mejor en la *Tabla 3.2*, pero al ser comparados con los valores obtenidos para el soporte (Pumita), se observa que la incorporación de los metales, cobre, cinc y hierro, mejoran significativamente la conversión, de alrededor de 10 veces, para la primera media hora.

**Tabla 3.2:** Conversiones de CO<sub>2</sub> en la primera media hora.

Catalizador	Conversión CO <sub>2</sub> (%)
Pumita	3,40
Cu/Pumita	32,50
CuZn/Pumita (2:1)	20,88
CuZn/Pumita (1:2)	31,64
CuFe/Pumita (1:2)	19,94
CuFe/Pumita (2:1)	30,60

Por lo tanto, entorno a la primera media hora de reacción es cuando el CO<sub>2</sub> tiene más tendencia a convertirse en otros compuestos, para dar lugar a biocombustibles y subproductos. A medida que el CO<sub>2</sub> se va convirtiendo, también reacciona para dar agua y CO.

La formación de agua es perjudicial para el correcto funcionamiento del catalizador, ya que lo contamina, y como se observa en la gráfica, la conversión de CO<sub>2</sub> adopta una tendencia descendente acentuada después de la primera hora de reacción, indicando una disminución sostenida en el valor de conversión de CO<sub>2</sub>, sin embargo, cuando se llega a un valor de conversión de CO<sub>2</sub> entorno al 5-15%, para la mayoría de los catalizadores, la tendencia se estabiliza y continuará alrededor de ese valor hasta el fin de la reacción.

También cabe destacar, los catalizadores de cobre y hierro, ya que ambos difieren ligeramente de lo que es la tendencia para los demás catalizadores. En el caso del CuFe/Pumita (2:1), en azul oscuro, este llega a un mínimo de conversión de CO<sub>2</sub>, alrededor de las tres horas y media, del 3%, para después volver a aumentar, aunque sea mínimamente y estabilizarse (ver *Figura 3.10*).

Mientras que para el catalizador CuFe/Pumita (1:2), en amarillo, la situación es bastante peculiar, ya que este catalizador presenta una conversión inicial del 20% (aproximadamente) para después caer, aunque lo hace con menos pendiente comparado con los demás catalizadores, y es a mitad de la reacción que la conversión sube hasta el 28.49% y vuelve a bajar. Este comportamiento no tiene una explicación científica lógica, por lo que se decide repetir el experimento para corroborar que los datos recogidos, son de hecho fiables.

En la *Tabla 3.3*, se muestran los valores de conversión en el estado estacionario, para cada uno de los catalizadores empleados.

**Tabla 3.3:** *Conversiones de CO<sub>2</sub> en el estado estacionario.*

Catalizador	Conversión CO <sub>2</sub> (%)
Pumita	3,43
Cu/Pumita	8,33
CuZn/Pumita (2:1)	9,91
CuZn/Pumita (1:2)	11,49
CuFe/Pumita (2:1)	6,62
CuFe/Pumita (1:2)	15,81

Si comparamos nuevamente la conversión de los catalizadores Metal/Pumita en el estado estacionario, con la obtenida para la Pumita, se aprecia una mejora sustancial. En el mejor de los casos de 4,5 veces. También hay que comentar, como las conversiones más altas de CO<sub>2</sub> en estado estacionario, pertenecen al CuZn/Pumita (1:2) y al CuFe/Pumita (1:2), estos catalizadores tienen en común la proporción de cobre-metal (entendiéndose como metal el zinc o el hierro), si comparamos estas conversiones con la obtenida para Cu/Pumita, se aprecia que la incorporación de zinc o hierro en esa proporción favorecen la conversión del CO<sub>2</sub>. Por otra parte, cuando la proporción cobre-metal es 2:1, la incorporación del zinc incrementa ligeramente la conversión de CO<sub>2</sub> mientras que la del hierro la disminuye.

### 3.2.2. Selectividad a CO.

En la reacción de hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>, a parte de los productos deseados, es decir metanol y dimetil éter, se pueden producir subproductos indeseados, como es el caso del monóxido de carbón. En este apartado se analiza la selectividad de las reacciones hacía el CO, ya que esta medida representa un parámetro capaz de diferenciar entre los catalizadores que pueden servir para este estudio y los que no.

Este subproducto indeseado se obtiene cuando el dióxido de carbono reacciona con el hidrogeno, para dar lugar a agua y al monóxido de carbono, según la reacción de conversión agua-gas, denominada también como Water Gas Shift (WGS), que en este

caso se da la inversa, a partir de gases, se forma agua, según la siguiente ecuación química:



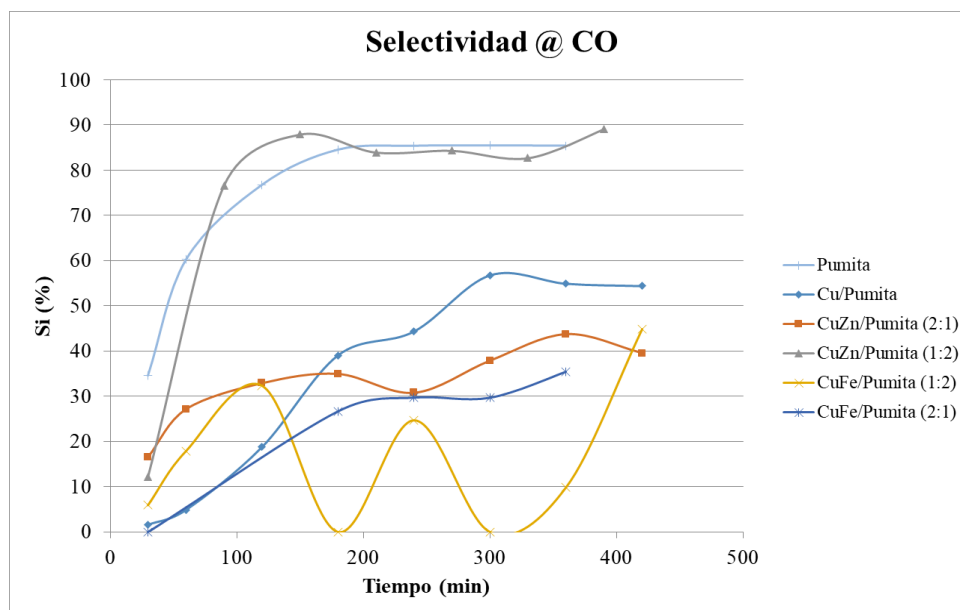
El CO<sub>2</sub> que se convierte en monóxido de carbono y agua, no puede convertirse en Bio-Metanol y posteriormente en Bio-DME. Por lo tanto, si la selectividad a CO es elevada, no se formarán cantidades interesantes de los biocombustibles que se están tratando de obtener, en consecuencia, se puede afirmar que la producción de CO, compite con la producción de Bio-Metanol (Ayodele, 2017) y con la de Bio-DME, ya que este depende de la formación de Bio-Metanol.

Además, si la selectividad a CO es elevada, la producción de agua también lo será, esto causa problemas para la reacción de deshidratación del metanol y tiende a envenenar los catalizadores, obteniéndose así una menor cantidad de Bio-DME.

Observando la gráfica de comparación de selectividad de CO (*Figura 3.11*), el catalizador que más destaca debido a su alta selectividad de CO es el CuZn/Pumita (1:2), (en gris), ya que favorece una selectividad a CO muy elevada desde el principio hasta el final de la reacción prácticamente. Este catalizador era uno de los dos destacados en el apartado anterior por su alta conversión de CO<sub>2</sub>, sin embargo, aquí se puede ver como esa alta conversión corresponde a la formación de CO y no los biocombustibles deseados, por consecuencia se entiende que este catalizador no es de interés.

Si observamos a la Pumita, se aprecia que la misma se compara con el catalizador CuZn/Pumita (1:2), siendo su selectividad a CO muy elevada.

En segundo lugar, tenemos el catalizador Cu/Pumita, con una selectividad que empieza en 0%, pero crece gradualmente y sin parar, hasta una selectividad del 55%, la cual sigue siendo bastante elevada, y por lo tanto no resalta por no ser un catalizador beneficioso para la obtención de Bio-Metanol.



**Figura 3.11:** Comparación de la selectividad de CO en las diferentes reacciones.

El resto de los catalizadores, se mueven en un rango común de 30-40% de selectividad hacia el CO, empiezan con una selectividad relativamente baja, pero en todos los casos la selectividad de CO aumenta con el tiempo, y se va estabilizando al final de la reacción.

En este apartado también cabe destacar el catalizador CuFe/Pumita (1:2), en amarillo, ya que la selectividad pasa de estar en 0% a 30%, y después pasa nuevamente al 0%, alrededor de las 3 horas y repite este esquema una vez más a lo largo de la reacción, teniendo de nuevo un comportamiento peculiar.

Por último, si agrupamos los resultados por el metal usado con el cobre en la síntesis, se observa en la *Figura 3.11*, que el hierro influencia positivamente la reacción, ya que los dos catalizadores que lo contienen tienen la selectividad más baja de CO durante el desarrollo de la reacción, y reiterando lo dicho anteriormente, una baja selectividad de CO es deseable y beneficiosa para este tipo de reacción.

Por otra parte, el zinc puede ser beneficioso también, pero no cuando se encuentra en el catalizador en una relación mayor que el cobre, ya que se observa una selectividad estacionaria de CO muy elevada (84,09%), para el catalizador CuZn/Pumita (1:2), incluso mayor que la del catalizador Cu/Pumita (44,71%), pudiendo decir así que la adición de

zinc, en cantidades mayores que el cobre, durante la síntesis del catalizador, puede incluso empeorar los resultados.

Sin embargo, al usar una proporción de zinc menor que la de cobre en la síntesis, (como para el catalizador CuZn/Pumita (2:1)), se aprecia una mejora relevante respecto al catalizador que solo tiene cobre. Se obtiene una selectividad estacionaria de CO para el catalizador Cu/Pumita del 44, 71% y para el catalizador CuZn/Pumita (2:1) se obtiene un valor de 35,28%, apreciándose así una mejoría del 10%, debido a la presencia de zinc en una cantidad menor a la del cobre.

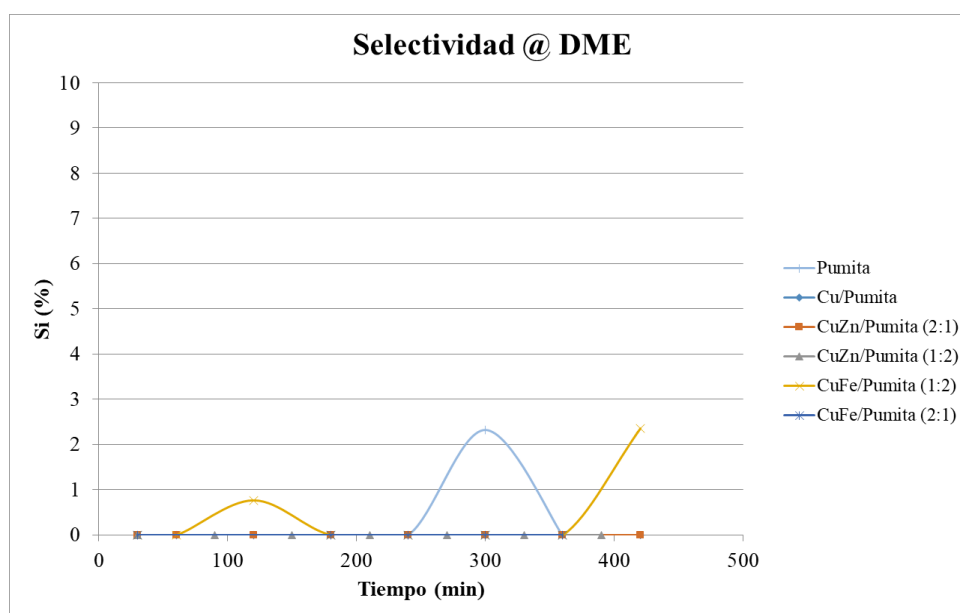
### **3.2.3. Selectividad a DME.**

Para obtener Bio-DME mediante la hidrogenación del CO<sub>2</sub>, hacen falta condiciones de presión y temperatura bastante elevadas, como se puede observar en la literatura citada de la *Tabla 1.3*, en el apartado 1, todas las reacciones que demuestran obtener un rendimiento y una selectividad elevadas de Bio-DME tienen una presión de reacción que oscila entre los 20 y 40 bares, y una temperatura que va desde los 250 a 475°C.

Sin embargo, para este estudio las condiciones usadas son, una temperatura de 270°C y 6,5 bar de presión, aunque las condiciones de temperaturas usadas si entran en el rango de valores que se suele utilizar para la obtención de Bio-DME, el valor de presión no, siendo en efecto aproximadamente 4 veces menor que el valor habitualmente usado.

El uso de estas condiciones de presión extremadamente baja en comparación con las investigaciones similares es debido a las limitaciones técnicas, económicas y de seguridad del laboratorio del grupo de investigación *Catálisis Heterogénea* del departamento de Ingeniería Química Industrial y tecnología farmacéutica.

Como resultado de lo arriba mencionado, y la formación de CO y agua (discutido en el apartado anterior), en la *Figura 3.12*, se observa la selectividad prácticamente nula de Bio-DME. Los únicos catalizadores que presenta un valor de selectividad hacia este compuesto (con un 2,36% y 2,33), son el CuFe/Pumita (1:2), en amarillo, y la Pumita, en azul claro, de ahí la importancia de repetir la reacción del catalizador CuFe/Pumita (1:2).



**Figura 3.12:** Comparación de la selectividad de D en las diferentes reacciones.

### 3.2.4. Selectividad a Metanol.

En cuanto al Bio-Metanol, a primera vista se observa, en la *Tabla 3.4*, como sus selectividades están por encima de las del CO, sobre todo al principio de la reacción, esto quiere decir, que al comienzo se favorece la formación de metanol, y las altas conversiones de CO<sub>2</sub> del principio, corresponden a la formación de este alcohol.

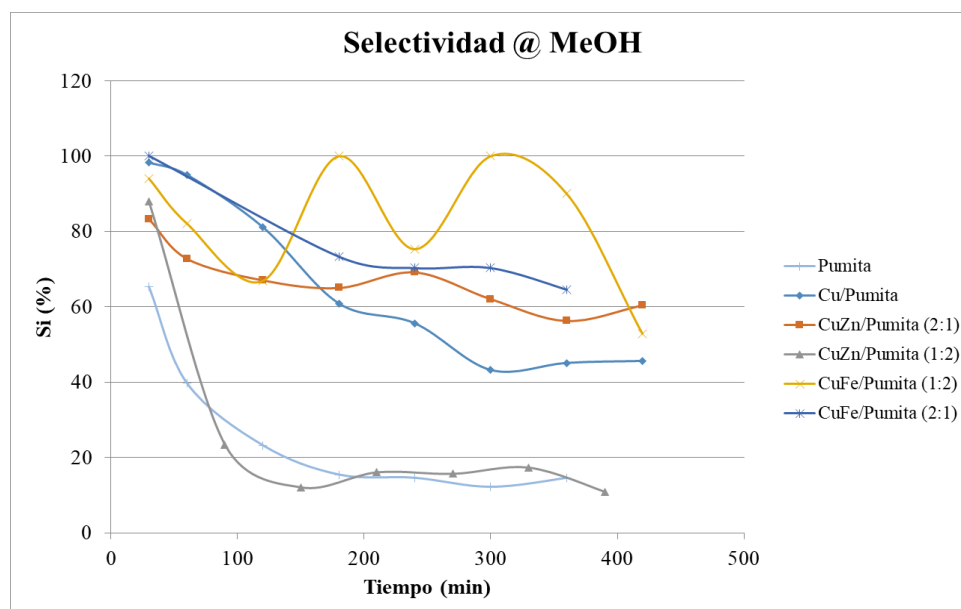
**Tabla 3.4:** Selectividades de CO y MeOH a 30 min de reacción.

Catalizador	Selectividad CO (%)	Selectividad MeOH (%)
Pumita	34,67	65,33
Cu/Pumita	1,63	98,37
CuZn/Pumita (2:1)	16,62	83,38
CuZn/Pumita (1:2)	12,08	87,92
CuFe/Pumita (2:1)	0,00	100,00
CuFe/Pumita (1:2)	5,93	94,07

En la *Figura 3.13* se observa como con el tiempo la selectividad del metanol disminuye, mientras que la selectividad de CO aumenta con el tiempo, probablemente debido a la desactivación del catalizador.

En cuanto a los catalizadores, podemos confirmar que el CuZn/Pumita (1:2), (en gris), no es un catalizador de interés, ya que favorece una selectividad a CO muy elevada (como

fue visto anteriormente), y su selectividad de MeOH, desciende rápidamente casi desde el principio, teniendo los valores de selectividad de metanol más bajo dentro del grupo de catalizadores estudiados, al igual que la Pumita, se puede concluir que estos catalizadores no favorecen la producción de los biocombustibles, si no la de monóxido de carbono.



**Figura 3.13:** Comparación de la selectividad de MeOH en las diferentes reacciones.

En la *Tabla 3.5*, se muestran los valores de selectividad en el estado estacionario de la reacción, para todos los catalizadores estudiados. En este caso es de destacar, los valores obtenidos para los catalizadores CuZn/Pumita y CuFe/Pumita con relación (2:1) en los metales, los cuales presentan valores de selectividad de 64,72% y 69,66% respectivamente, valores relativamente altos, a diferencia de sus homólogos con relación (1:2), donde los valores obtenidos son de 15,91% para el CuZn/Pumita y 81,02% para el CuFe/Pumita, aunque este último, presenta resultados algo extraños y por lo tanto sería necesario volver a realizar reacción con el mismo, para verificar los resultados. Si comparamos los dos primeros con el catalizador Cu/Pumita, observamos una mejoría en la selectividad a MeOH del orden de un 10% aproximadamente en ambos casos, con lo cual, se cree que la incorporación de un segundo metal, como el Zn o el Fe, genera un efecto de sinergia positivo, hacia la producción de metanol, cuando la relación Cu-Me es del orden de 2:1, como comentado en el apartado 3.2.2, caso contrario al que se observa cuando el segundo metal está en mayor proporción con respecto al cobre.



**Tabla 3.5:** *Selectividades de CO y MeOH en el estado estacionario.*

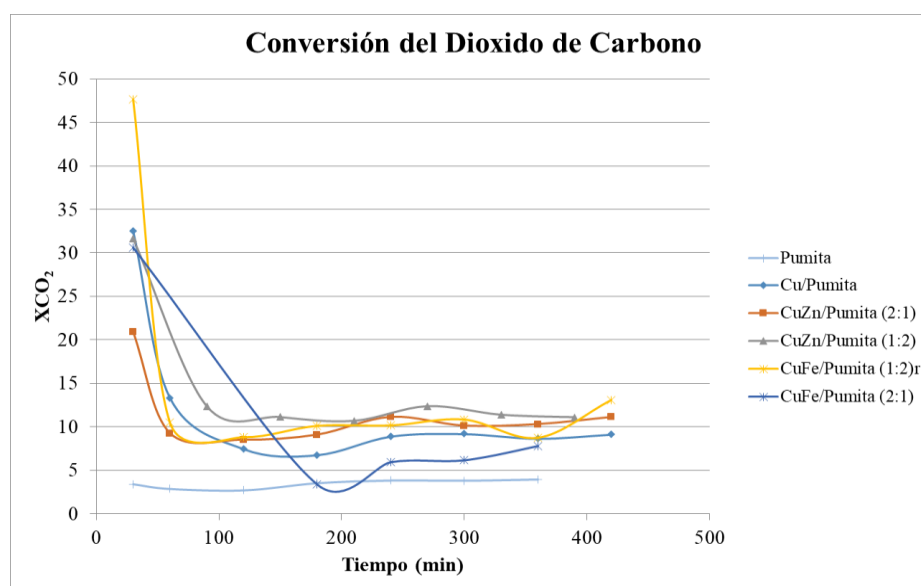
Catalizador	Selectividad CO (%)	Selectividad MeOH (%)
Pumita	73,22	26,45
Cu/Pumita	44,71	55,29
CuZn/Pumita (2:1)	35,28	64,72
CuZn/Pumita (1:2)	84,09	15,91
CuFe/Pumita (2:1)	30,34	69,66
CuFe/Pumita (1:2)	18,54	81,02

### 3.2.5. Experimento repetido con CuFe/Pumita (1:2)

Como se ha comentado a lo largo del *apartado 3.2.4*, es de gran importancia repetir la reacción con el catalizador CuFe/Pumita (1:2), ya que se había obtenido un comportamiento no acorde a los demás catalizadores y además era el único catalizador, junto con la pumita, con el que se produjo DME, aunque en cantidades muy pequeñas.

A parte, los experimentos científicos llevados a cabo con los catalizadores sintetizados son la base de esta investigación, por lo que es necesario repetir aquellos que den un resultado distinto, ya sea positiva o negativamente hablando, para asegurar que no sea una excepción, fruto de algún error experimental y para evitar el sesgo y obtener conclusiones más precisas.

En la *Figura 3.14* se representa nuevamente los valores de conversión obtenido para toda la serie de catalizadores estudiados, incluidos la Pumita. Aquí se muestran los nuevos resultados del catalizador CuFe/Pumita (1:2), se le denota como CuFe/Pumita (1:2)<sub>r</sub>, para diferenciarlo del anterior, aunque el color empleado sigue siendo el mismo.



**Figura 3.14:** Comparación de la conversión a  $\text{CO}_2$  en las diferentes reacciones.

Analizando el comportamiento del catalizador en cuestión, se destaca la alta conversión inicial de  $\text{CO}_2$  (47,68%), como se puede apreciar en la *Tabla 3.6*, la más alta del grupo de catalizadores ensayados, sin embargo, la conversión disminuye de forma abrupta y repentina luego de la primera hora, alcanzando una conversión de alrededor al 10%, como se observa en la *Tabla 3.7*, la cual se mantiene estable durante el resto del experimento. No obstante, aunque presenta una conversión de  $\text{CO}_2$  elevada, respecto al grupo de catalizadores ensayados, esta corresponde a la formación de  $\text{CO}$  y no a la producción de los biocombustibles deseados, como se puede ver en la *Figura 3.15*.

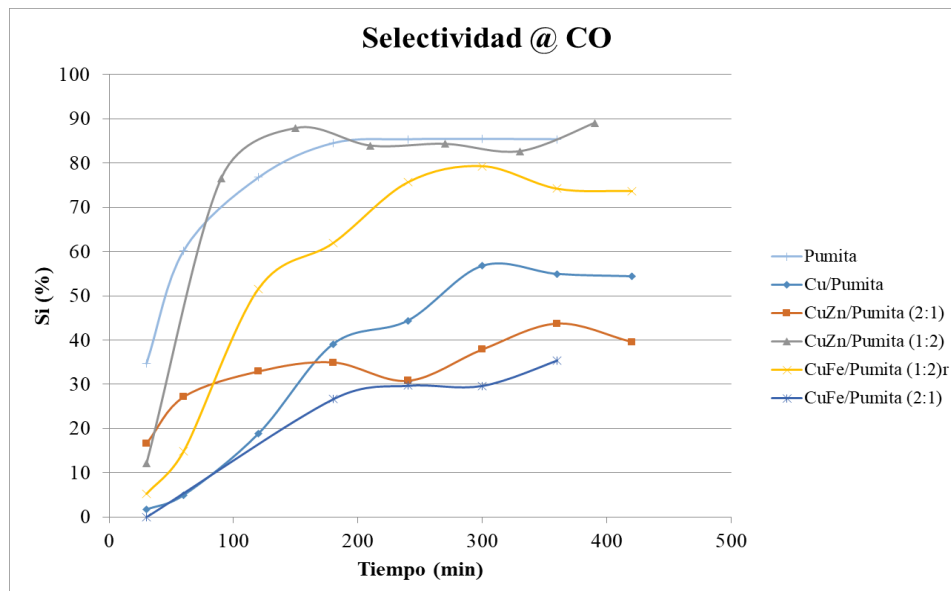
**Tabla 3.6:** Conversiones de  $\text{CO}_2$  en la primera media hora.

Catalizador	Conversión $\text{CO}_2$ (%)
Pumita	3,40
Cu/Pumita	32,50
CuZn/Pumita (2:1)	20,88
CuZn/Pumita (1:2)	31,64
CuFe/Pumita (1:2)r	47,68
CuFe/Pumita (2:1)	30,60

**Tabla 3.7:** Conversiones de CO<sub>2</sub> en el estado estacionario

Catalizador	Conversión CO <sub>2</sub> (%)
Pumita	3,43
Cu/Pumita	8,33
CuZn/Pumita (2:1)	9,91
CuZn/Pumita (1:2)	11,49
CuFe/Pumita (1:2)r	10,29
CuFe/Pumita (2:1)	6,62

En la *Figura 3.15*, se muestra la tendencia a la selectividad a CO del catalizador en cuestión, esta es muy parecida a la del catalizador CuZn/Pumita (1:2), en gris aunque menos elevada, empieza por valores entorno al 5%, para acabar estabilizándose a las 5 horas, con una selectividad de alrededor 75% (ver *Tabla 3.8*), como se ha explicado en el capítulo 3.2.2 sobre la Selectividad a CO en las reacciones, cuanto mayor la selectividad a CO, menor la producción de los biocombustibles deseados, por lo que sigue presentando un comportamiento no interesante.

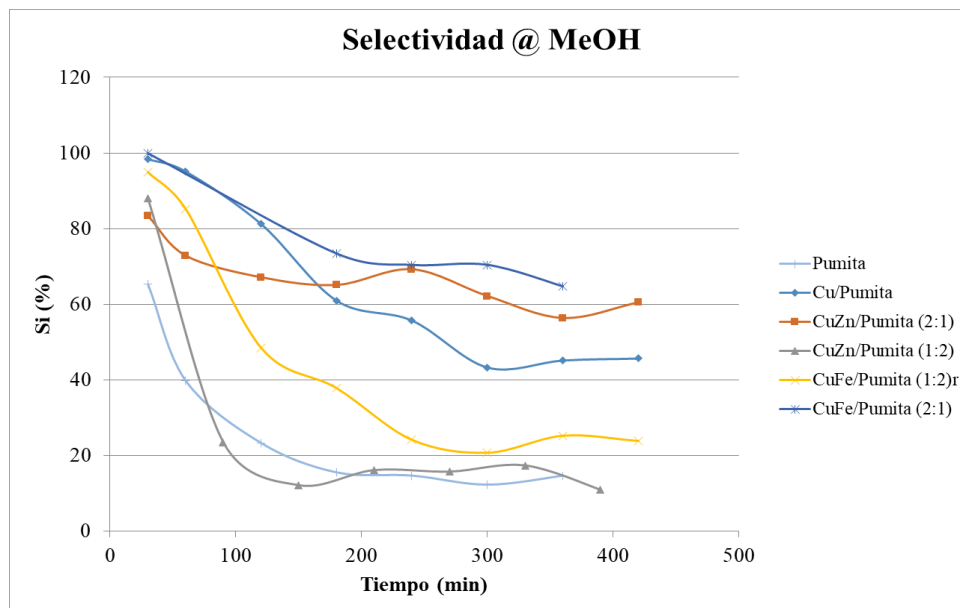


**Figura 3.15:** Comparación de la selectividad de CO en las diferentes reacciones.

**Tabla 3.8:** Selectividades de CO y MeOH en el estado estacionario.

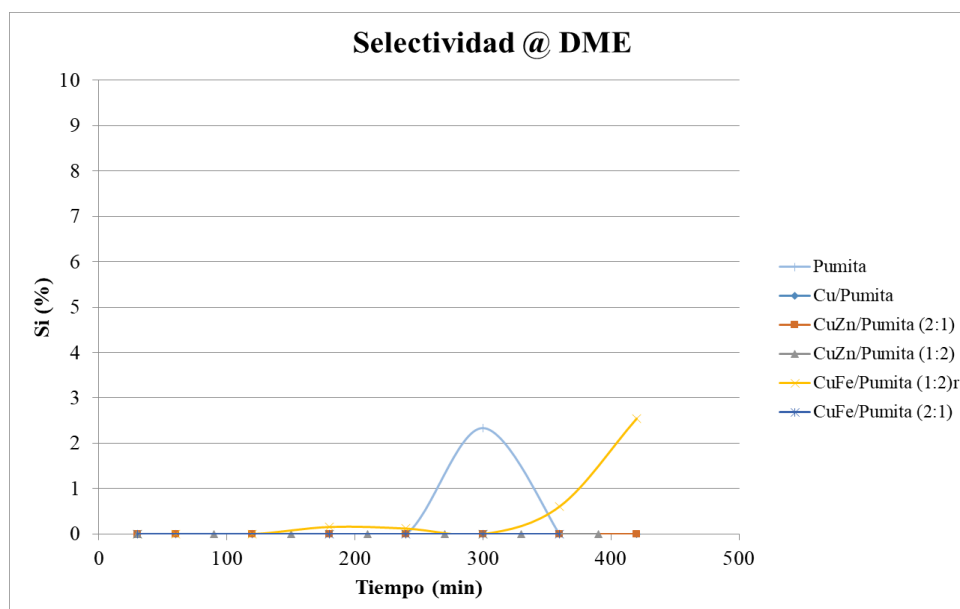
Catalizador	Selectividad CO (%)	Selectividad MeOH (%)
Pumita	73,22	26,45
Cu/Pumita	44,71	55,29
CuZn/Pumita (2:1)	35,28	64,72
CuZn/Pumita (1:2)	84,09	15,91
CuFe/Pumita (1:2)r	75,72	29,98
CuFe/Pumita (2:1)	30,34	69,66

En cuanto a la selectividad a metanol, *Figura 3.16*, la tendencia del catalizador CuFe/Pumita (1:2)r es, de nuevo, similar a la que presenta el CuZn/Pumita (1:2), empieza con una selectividad elevada (95%), que va cayendo de forma constante y con una pendiente considerable, hasta estabilizarse en torno la cuarta hora con una selectividad del 29% aproximadamente (ver *Tabla 3.8*), comparado este valor con el obtenido anteriormente de 81,02% (ver *Tabla 3.5*), nos indica que en la primera experiencia realizada con dicho catalizador, estuvo sujeta a ciertos errores experimentales.


**Figura 3.16:** Comparación de la selectividad de MeOH en las diferentes reacciones.

En cuanto a la selectividad de DME, sigue siendo el único catalizador que presenta algo de selectividad (2,53%), junto con la pumita. Además, este dato es bastante fiable, ya que parece ser reproducible, en la anterior reacción se obtuvo la misma selectividad de DME

aproximadamente, en el mismo momento, entorno a los 420 min de reacción. Estos resultados se muestran en la *Figura 3.17*.



**Figura 3.17:** Comparación de la selectividad de DME en las diferentes reacciones.

Tomando en consideración este resultado sería conveniente en futuras experiencias alargar el tiempo de reacción, de 420 minutos a 540 minutos e incluso a más tiempo, para saber si a mayor tiempo se obtiene el Bio-DME en mayores proporciones.

Finalmente, se puede concluir que los catalizadores con las mismas proporciones de Cu-Me presentan comportamientos parecidos.

Los catalizadores con proporción Cu-Me (1:2), tienen una mayor conversión de CO<sub>2</sub>, pero mayor selectividad a CO, con lo cual el CO<sub>2</sub> se convierte en su mayoría a CO y H<sub>2</sub>O. Debido a ello tienen baja selectividad a metanol, aunque para el CuFe/Pumita (1:2) se aprecia selectividad a DME. Por último, cabe destacar que, los catalizadores con esta relación presentan resultados peores que el catalizador Cu/Pumita, por lo que este catalizador no se ve beneficiado por la incorporación de un segundo metal (Zn o Fe) en proporción 1:2.

Sin embargo, se cree que la adición de un segundo metal, como el Zn o el Fe, produce un efecto de sinergia positivo, hacia la producción de metanol, cuando la relación Cu-Me es de 2:1.

## 4. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

### 4.1. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones extraídas de este trabajo de investigación son las siguientes:

1. Se evidencia por espectroscopía de FT-IR que la impregnación de la pumita con disoluciones de hierro/zinc ocasiona una pérdida de los tetraedros presentes en la pumita original, ya que la banda característica de esta estructura pierde intensidad a medida que aumenta el porcentaje de metales durante la impregnación.
2. El patrón de difracción de rayos X (DRX) del soporte pumita empleado muestra que tiene una estructura amorfa y sin impurezas.
3. Por difracción de rayos X (DRX) se comprueba la incorporación del metal o metales sobre la estructura de la pumita después de la impregnación, en distintas proporciones, sugiriendo que el proceso de síntesis de los catalizadores fue exitoso.
4. Las condiciones de reacción utilizadas permiten la producción de Bio-metanol, pero no son útiles para producir Bio-DME, siendo necesario usar presiones más elevadas para su producción u otro tipo de catalizadores.
5. En general, los mejores resultados se han logrado con el catalizador CuFe/Pumita (2:1), obteniendo una selectividad hacia metanol del 69,66%, por lo que el metal hierro puede ser de interés para futuros estudios de hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub>, al ser un metal relativamente económico y abundante en comparación con los utilizados comúnmente en esta reacción.
6. El catalizador CuFe/Pumita (1:2) es el único catalizador que produce Bio-DME durante la hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub>.

7. En general, los catalizadores con mayor proporción de hierro o zinc que cobre (CuZn/Pumita (1:2) y CuFe/Pumita (1:2)), presentan una alta selectividad a CO y baja o nula hacia metanol/DME, por lo que no promueven la producción de los biocombustibles deseados en este estudio.
  
8. Se observa que, los catalizadores con mayor proporción de cobre que hierro o zinc (CuZn/Pumita (2:1) y CuFe/Pumita (2:1)), exhiben los mejores resultados, obteniendo mayor selectividad a metanol que a CO, por lo que la incorporación de un segundo metal, como el zinc o el hierro parece generar un efecto de sinergia positivo hacia la producción de metanol, cuando la relación cobre-metal es del orden de 2:1.

#### **4.2. LÍNEAS FUTURAS:**

Las líneas futuras para seguir, basadas en este estudio son:

- Caracterizar los catalizadores sintetizados con otras técnicas de caracterización tales como TGA, BET, SEM.
  
- Estudiar la reacción de hidrogenación catalítica sobre los catalizadores más prometedores en este estudio a más tiempo de reacción.
  
- Sintetizar nuevos catalizadores, incorporando otros metales a la pumita o incorporar los mismos metales a otras estructuras con carácter ácido.
  
- Acercar el cromatógrafo al equipo donde se lleva a cabo la reacción. Así la muestra se mantendrá a presión constante y ningún producto se perderá durante el tiempo de transporte a los equipos de análisis.

### 4.3. CONCLUSIONS

The main conclusions drawn from this investigation work are the following:

1. It is evidenced by FT-IR spectroscopy that the impregnation of pumice with iron/zinc solutions causes a loss of the tetrahedrons present in the original pumice, since the characteristic band of this structure loses intensity as the percentage of metals increases during the impregnation.
2. The X-ray Diffraction (DRX) pattern of the pumice support used shows that it has an amorphous and impurity-free structure.
3. The X-ray diffraction (XRD) patterns confirm the incorporation of metal or metals on the pumice structure after impregnation, at different proportions, suggesting that the catalysts synthesis process was successful.
4. The reaction conditions used, allow to produce Bio-methanol, but are not useful for producing Bio-DME, requiring higher pressures, or other types of catalysts to be used for its production.
5. The best results have been achieved with the CuFe/Pumice (2:1) catalyst, yielding a selectivity towards methanol of 69.66%, making iron a potentially interesting metal for future studies of CO<sub>2</sub> catalytic hydrogenation, being a relatively inexpensive and abundant metal compared to those commonly used for this reaction.
6. The catalyst CuFe/Pumice (1:2) is the only catalyst that has DME production during the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>.
7. In general, catalysts with higher proportions of iron or zinc than copper (CuZn/Pumice (1:2) and CuFe/Pumice (1:2)), show high CO selectivity and low or no methanol/DME selectivity, thus not contributing to the desired biofuel production in this study.



8. It is observed that, catalysts with higher copper proportion than iron or zinc (CuZn/Pumice (2:1) and CuFe/Pumice (2:1)), show the best results, obtaining higher selectivity to methanol than to CO, so the incorporation of a second metal, such as zinc or iron, seems to generate a positive synergistic effect towards the production of methanol, when the copper-metal ratio is of the order of 2:1.

#### **4.4. RECOMMENDATIONS:**

The main recommendations done, based on this study are:

- Characterize the synthesized catalysts using other characterization techniques such as TGA, BET, SEM.
- Study the catalytic hydrogenation reaction with the most promising catalysts in this study at longer reaction times.
- Synthesize new catalysts, incorporating other metals into the pumice or incorporating the same metals to other structures with acidic character.
- Bring the chromatograph closer to the equipment where the reaction is taking place. This way, the sample will be kept at a constant pressure and no product will be lost during the transport time to the analysis equipment.

## 5. BIBLIOGRAFÍA:

Aga Van Zeebroeck, R. (2002). El dimetil éter (DME) como nuevo combustible limpio. *Ing. Quim.*, 34(390), 98.

Ali, A., Chiang, Y. W., & Santos, R. M. (2022). X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals*, 12(2), 205.

André, F. J. (2009). Los biocombustibles: el estado de la cuestión. Universidad Complutense, Instituto Complutense de Estudios Internacionales.

Aro, E. M. (2016). From first generation biofuels to advanced solar biofuels. *Ambio*, 45(Suppl 1), 24-31.

Ayodele, O. B. (2017). Eliminating reverse water gas shift reaction in CO<sub>2</sub> hydrogenation to primary oxygenates over MFI-type zeolite supported Cu/ZnO nanocatalysts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 20, 368-377.

Bahruji, H., Armstrong, R. D., Ruiz Esquiús, J., Jones, W., Bowker, M., & Hutchings, G. J. (2018). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to dimethyl ether over Brønsted acidic PdZn catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(20), 6821-6829.

Boyle, G. (2004). *Renewable energy, power for a sustainable future*. Oxford University Press, Oxford.

Bozzano, G., & Manenti, F. (2016). Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 56, 71-105.

Brennan L, Owende (2010) P. Biofuels from microalgae--A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14:557-577.

Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2023, February 18). *methanol*. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/methanol>

Callejas, E. S., & Quezada, V. G. (2009). Los biocombustibles. *El cotidiano*, (157), 75-82.

Ceballos, G. E. (2017). Evaluación de los impactos de la extracción de combustibles fósiles en los ecosistemas terrestres. *Nature Communications*, 8(1), 962.

Chen, Y., Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., Gasaway, C., & Tao, X. (2015). Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences a review. *International journal of molecular sciences*, 16(12), 30223-30250.

Chichilnisky, G. (2008). *Energy Security, Economic Development and Global Warming: Addressing Short- and Long-Term Challenges* (Seguridad Energética, Desarrollo Económico Y Calentamiento Global).

Chisti, Y. 2011. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends in Biotechnology*. 26(3): 126-131.

Cifre, P. G., & Badr, O. (2007). Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol. *Energy conversion and management*, 48(2), 519-527.

Cortez, P. M. M. (2020). *Análisis de los espectros de infrarrojo. Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas*, 66-82.

Díaz, L. (2018). *Procesos de catálisis heterogénea para la obtención de biodiésel. Utilización de aceite de Jatropha curcas y aceite de fritura como materias primas*. (Tesis Doctoral). Universidad de La Laguna

Dragone, G., Fernandes, B. D., Vicente, A. A., & Teixeira, J. A. (2010). Third generation biofuels from microalgae.

Ediger, V. Ş. (2019). An integrated review and analysis of multi-energy transition from fossil fuels to renewables. *Energy Procedia*, 156, 2-6.

Fleisch, T. H., Basu, A., & Sills, R. A. (2012). Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 9, 94-107.

Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media.

García, P. J. (2022). *Propuestas en materia energética en un escenario de transición justa para el sector turístico en Canarias*.

Glassford, S. E., Byrne, B., & Kazarian, S. G. (2013). Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 1834(12), 2849-2858.

González-García, S. S.-M.-G. (2020). Análisis de la situación energética actual a nivel mundial. *Revista Internacional de Sostenibilidad, Tecnología y Educación*, 5(2), 4-17.

Good, D. A., & Francisco, J. S. (2003). Atmospheric chemistry of alternative fuels and alternative chlorofluorocarbons. *Chemical reviews*, 103(12), 4999-5024.

Hamelinck, C. N., & Faaij, A. P. (2006). Outlook for advanced biofuels. *Energy policy*, 34(17), 3268-3283.

Hernández, M., y Hernández, J. (2008). Verdades y mitos de los biocombustibles. *Elementos: Ciencia y cultura* 71, 15-18. Redalyc. Verdades y mitos de los biocombustibles. *Elementos: Ciencia y cultura*

Himabindu, M., & Ravikrishna, R. V. (2010). Potential of Bio-DME as a transportation fuel for India. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2(5), 052701.

IPCC. (2022). *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability, Technical Summary*.

- Jiang, X., Koizumi, N., Guo, X., & Song, C. (2015). Bimetallic Pd–Cu catalysts for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170, 173–185.
- Kar, S., Kothandaraman, J., Goeppert, A., and Prakash, G.K.S. (2018). *J. CO<sub>2</sub> Util.* 23: 212–218.
- Karagoz, S. (2014). Process design, simulation and integration of dimethyl ether (DME) production from shale gas by direct and indirect methods (Doctoral dissertation).
- Koh LP, Ghazoul J. Biofuels, biodiversity, and people: understanding the conflicts and finding opportunities. *Biological Conservation*. 2008; 141:2450-2460.
- Lee, B., Lee, H., Lim, D., Brigljević, B., Cho, W., Cho, H. S., & Lim, H. (2020). Renewable methanol synthesis from renewable H<sub>2</sub> and captured CO<sub>2</sub>: ¿How can power-to-liquid technology be economically feasible? *Applied Energy*, 279, 115827.
- Lonergan, K. G. (2022). Energy justice analysis of the European Commission REPowerEU plan.
- MacArthur, E. (2013). Towards the circular economy. *Journal of Industrial Ecology*, 2(1), 23-44.
- Maradin, D. C. (2017). Economic effects of renewable energy technologies. *Naše gospodarstvo/Our economy*, 63(2), 49-59.
- Minyukova, T. P., & Dokuchits, E. V. (2023). Hydrogen for CO<sub>2</sub> processing in heterogeneous catalytic reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Mota, N., Millán Ordoñez, E., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., & Navarro, R. M. (2021). Direct synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub>: Recent advances in bifunctional/hybrid catalytic systems. *Catalysts*, 11(4), 411.

Mourhly, A., Khachani, M., Hamidi, A. E., Kacimi, M., Halim, M., & Arsalane, S. (2015). The synthesis and characterization of low-cost mesoporous silica SiO<sub>2</sub> from local pumice rock. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 5, 35.

Nasser, Galal & Al Madani, Abdullah & Qasem, Mohammed & Noaman, Salman & Ba Shammakh, Abdullah. (2016). Manufacturing of DME from Methanol. 10.13140/RG.2.1.3461.2245.

Olah, G. A. (2005). Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2636-2639.

Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D. B., & Witte, C. (2000). Methanol. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.

Parikh, S. J., & Chorover, J. (2005). FTIR spectroscopic study of biogenic Mn-oxide formation by *Pseudomonas putida* GB-1. *Geomicrobiology Journal*, 22(5), 207-218.

Park, S., & Lee, C. (2013). Combustion performance and emission reduction characteristics of automotive DME engine system. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(1), 147-168.

Parliament, E. (2018). Waste management in the EU: infographic with facts and figures. European Parliament, 3. Visitado el 10 de abril 2023. <http://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20180328STO00751/eu-waste-management-infographic-with-facts-and-figures>

Parvez, A. M., Wu, T., Li, S., Miles, N., & Mujtaba, I. M. (2018). Bio-DME production based on conventional and CO<sub>2</sub>-enhanced gasification of biomass: a comparative study on exergy and environmental impacts. *Biomass and Bioenergy*, 110, 105-113.

Piqueras, J. G., & Rodríguez, E. V. *Energía y Desarrollo Humano. Un acercamiento a los biocombustibles INTEC JOURNAL*. Diciembre 2010. Volumen 1, Número 2, P69.

Ramos, F. D., Díaz, M. S., & Villar, M. A. (2016). *Biocombustibles*.

Rodríguez Rodríguez, A. V. (2017). Extracción y aprovechamiento como biocombustible del aceite de *Jatropha Curcas*. Estudio integrado.

Rodríguez, A. S. (2017). Potenciales de la energía distribuida en España. *Revista de Obras Públicas: Organo profesional de los ingenieros de caminos, canales y puertos*, (3584), 8-19.

Saeidi, S., Najari, S., Hessel, V., Wilson, K., Keil, F. J., Concepción, P., & Rodrigues, A. E. (2021). Recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to value-added products—Current challenges and future directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 85, 100905.

Sayigh, A. (2019). *Renewable Energy and Sustainable Buildings (Innovative Renewable Energy)*. Springer International Publishing AG.

Schenk P, Thomas-Hall S, Stephens E, Marx U, Mussgnug J, Posten C, Kruse O, Hankamer B. (2008) Second generation biofuels: highefficiency microalgae for biodiesel production. *BioEnergy Research.*; 1:20-43.

Shi, Z., Tan, Q., & Wu, D. (2019). A novel Core–Shell structured CuIn@ SiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *AIChE Journal*, 65(3), 1047-1058.

Valadez, M., González, J., Cantú, E., & Domínguez, B. (2019). Compósito nanoestructurado con propiedades superhidrofóbicas resistente a la corrosión mediante nanopartículas de caolín y polímeros reciclados. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 6(6), 41-48.

Wang, D., & Astruc, D. (2015). The golden age of transfer hydrogenation. *Chemical reviews*, 115(13), 6621-6686.

Wang, J., Tang, C., Li, G., Han, Z., Li, Z., Liu, H., & Li, C. (2019). High-performance MaZrO<sub>x</sub> (Ma= Cd, Ga) solid-solution catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *ACS Catalysis*, 9(11), 10253-10259.

Yao, L., Shen, X., Pan, Y., & Peng, Z. (2020). Unravelling proximity-driven synergetic effect within CIZO–SAPO bifunctional catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to DME. *Energy & Fuels*, 34(7), 8635-8643.

Zárate, C. A. (2021). Canarias ante la emergencia climática: creando un clima de resiliencia.

Zha, F., Ding, J., Chang, Y., Ding, J., Wang, J., & Ma, J. (2012). Cu–Zn–Al oxide cores packed by metal-doped amorphous silica–alumina membrane for catalysing the hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(1), 345-352.