

Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología
Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica

TRANSFORMACIÓN DE CO₂ EN COMBUSTIBLES ECOLÓGICOS COMO VÍA HACIA UNA DESCARBONIZACIÓN

Grado en Ingeniería Química Industrial
Trabajo fin de grado

Trabajo de fin de grado realizado por:
Jessica Vaneza Osorio Chica

Tutores:
Karina Elvira Rodríguez Espinoza y José Aythami Pérez Remedios

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Cambio climático y gases de efecto invernadero (GEI)	2
1.2 Emisiones del dióxido de carbono (CO ₂).....	3
1.3 Mitigación y adaptación.....	6
1.4 Captura, utilización y almacenamiento del carbono (CCUS).....	7
2. OBJETIVOS	9
3. METODOLOGÍA	11
4. UTILIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) O “RECICLAJE DE CARBONO”	13
4.1 Utilización directa del dióxido de carbono (CO ₂).....	15
4.2 Conversión del dióxido de carbono (CO ₂).....	15
4.2.1 Materiales solidos	16
4.2.2 Productos químicos	17
4.2.3 Productos energéticos- Combustibles	19
5. CATÁLISIS PARA LA CONVERSIÓN DEL CO₂ EN BIOCOMBUSTIBLES	21
5.1 Catálisis.....	22
5.2 Reacciones catalíticas heterogéneas	23
5.3 Catalizadores sólidos	24
5.3.1 Selección del catalizador.....	24
5.3.2 Composición de los catalizadores:.....	25
5.3.3 Propiedades físicas de los catalizadores	25
5.3.4 Preparación de los catalizadores	26
5.3.5 Técnicas de caracterización para el desarrollo de catalizadores.....	27
5.4 Proceso catalítico para la conversión del CO ₂ en biocombustibles: Hidrogenación catalítica.	29
6. SÍNTESIS DEL METANOL (MeOH).	31

6.1 Ruta química	33
6.1.1 Mecanismos: Estudios teóricos y cinéticos.....	34
6.2 Desarrollo de catalizadores en la síntesis del Metanol.	38
6.2.1 Mecanismos de reacción para la conversión del dióxido de carbono (CO ₂) en metanol sobre catalizadores de cobre:	38
6.2.2 Mecanismos de reacción para la conversión del dióxido de carbono (CO ₂) en metanol sobre catalizadores de metales nobles.....	48
6.2.3 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO ₂) en metanol sobre catalizadores bimetalicos.....	53
6.2.4 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO ₂) en metanol sobre catalizadores óxido metálico.	57
6.3 Aplicaciones industriales	58
6.3.2 Hidrogenación directa del dióxido de carbono (CO ₂) a metanol.....	58
6.3.2 RWGS + hidrogenación de gas de síntesis	63
7. SINTESIS DEL DIMETIL ÉTER (DME).....	65
7.1 Ruta química	67
7.2 Desarrollo de catalizadores en la síntesis del DME.....	69
7.2.1 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO ₂) en DME sobre catalizadores bifuncionales/híbridos a base de zeolita.....	71
7.2.2 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO ₂) en DME sobre catalizadores bifuncionales/híbridos de óxido metálico.	78
7.2.2 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO ₂) en DME sobre otros catalizadores híbridos/bifuncionales:.....	85
7.4 Aplicaciones industriales.	88
8. ANÁLISIS TÉCNICO, ECONÓMICO Y AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN DE BIOCOCUSTIBLES A PARTIR DE DIÓXIDO DE CARBONO RECICLADO.....	89
8.1 Análisis técnico/económico y ambiental de la producción de metanol	90
8.1.1 Análisis técnico	90
8.1.2 Análisis económico.....	91

8.1.3 Análisis ambiental.....	94
8.2 Análisis técnico/económico de la producción industrial de dimetil éter (DME).....	96
8.2.1 Análisis técnico.....	96
8.2.2 Análisis económico.....	97
8.2.3 Análisis ambiental.....	99
9. CAPTURA Y UTILIZACIÓN DEL CO₂. UN PILAR DE LA DESCARBONIZACIÓN	
101	
9.1 Estrategia europea para alcanzar la neutralidad climática en 2050	102
9.2 Captura y utilización de CO ₂ en la legislación europea.....	102
10. CONCLUSIONES.....	106
11. BIBLIOGRAFÍA.....	111

RESUMEN

El dióxido de carbono es un gas incoloro, compuesto por oxígeno y carbono. Sus emisiones son una de las principales causas del calentamiento global, un problema causado en parte por la actividad humana y agravado por la larga permanencia de este gas en la atmósfera. Su aumento en la atmósfera desencadena el cambio climático, también conocido como crisis o emergencia climática, términos utilizados para describir el calentamiento global que sufre la Tierra en la actualidad. Una posible solución a esta problemática es la conversión de este gas en combustibles verdes con el fin de mitigar el cambio climático y contribuir a la descarbonización. La obtención de metanol (MeOH) y dimetiléter (DME) a partir de dióxido de carbono (CO₂) es un enfoque innovador y prometedor para abordar tanto la captura y reducción de emisiones de CO₂ como la producción de combustibles limpios y químicos útiles. Esta tecnología se alinea con los esfuerzos globales para mitigar el cambio climático y transitar hacia una economía más sostenible.

Este Trabajo de Fin de Grado tiene la finalidad de recopilar información bibliográfica de los procesos de síntesis para obtener biocombustibles como el metanol y DME a partir de CO₂, así como información y análisis de los diferentes catalizadores sólidos empleados en el proceso y las condiciones de reacción. Finalmente, se analiza el impacto ambiental de la utilización del CO₂ como materia prima para obtener energía y como este podría contribuir a la descarbonización y a la independencia energética de algunos países.

ABSTRACT

Carbon dioxide is a colorless gas, composed of oxygen and carbon. Its emissions are one of the main causes of global warming, a problem caused in part by human activity and aggravated by the long survival of this gas in the atmosphere. Its increase in atmosphere triggers climate change, crisis or climatic emergency, terms used to describe the global warming suffered by the earth today. A possible solution to this problem is the conversion of this gas into green fuels to mitigate both climate change, as well as contribute to decarbonization. The obtaining of methanol (MeOH) and dimethyléter (DME) from carbon dioxide (CO₂) is an innovative and promising approach to address both the capture and reduction of CO₂ emissions and the production of useful clean and chemical fuels. This technology is aligned with global efforts to mitigate climate change and transition towards to a more sustainable economy.

The Final Degree Project aims to gather bibliographic information from the synthesis processes to obtain biofuels such as methanol and DME from CO₂, as well as information and analysis of the different solid catalysts used in the process and reaction conditions. Finally, the environmental impact of the use of CO₂ will be analyzed as raw material to obtain energy and how this could contribute to the decarbonization and energy independence of some countries.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Cambio climático y gases de efecto invernadero (GEI)

Los gases de efecto invernadero (GEI) son componentes de la atmósfera que tienen la capacidad de absorber y emitir radiación infrarroja térmica. Este proceso es crucial para el fenómeno conocido como efecto invernadero. Sin la presencia de los GEI la temperatura promedio de la superficie de la Tierra sería aproximadamente $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, en lugar del promedio actual de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entre los gases que influyen en la temperatura de la Tierra, los siguientes son los más importantes: Dióxido de carbono (CO_2), Metano (CH_4), Óxido nitroso (N_2O), Clorofluorocarbonos (CFC), Hidroclorofluorocarbonos (HCFC), Hidrofluorocarbonos (HFC), Perfluorocarbonos (PFC), Hexafluoruro de azufre (SF_6). Estos gases pueden ser liberados a la atmósfera tanto por fuentes naturales como por actividades humanas.

Las actividades humanas han sido responsables del calentamiento global, lo cual se evidencia en un aumento de la temperatura superficial global de $1,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre 2011 y 2020 en comparación con el período de 1850 a 1900. Este fenómeno ha ido acompañado por un continuo aumento en las emisiones globales de gases de efecto invernadero (GEI), provocado por prácticas energéticas insostenibles, cambios en el uso del suelo, estilos de vida y patrones de consumo y producción a nivel regional, nacional e individual (AEMET y OECC, 2021).

Se han observado cambios rápidos en la atmósfera, océanos, criosfera y biosfera como consecuencia del cambio climático inducido por el hombre. Este impacto refleja la presencia de eventos climáticos externos en todas las regiones del mundo, lo que genera efectos adversos, pérdidas y daños asociados tanto para la naturaleza como para las personas. Se destacan:

- **Concentraciones de CO_2 :** Las más altas en al menos 2 millones de años
- **Subida del nivel del mar:** Incrementos más rápidos en al menos 3.000 años
- **Superficie de hielo marino ártico:** Nivel más bajo en al menos 1.000 años
- **Retroceso de glaciares:** Sin precedentes en al menos 2.000 años

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero han aumentado a nivel global durante el período 2010-2019, al igual que las emisiones netas acumuladas del dióxido de carbono (CO₂) desde 1850. Según estimaciones, las emisiones netas de dióxido de carbono (CO₂) entre 2010-2019 representan aproximadamente cuatro quintos del presupuesto de carbono restante para limitar el calentamiento global a 1,5 °C a partir de 2020, y un tercio del presupuesto de carbono restante para limitar el calentamiento global a 2 °C. Desde el 2010, las emisiones netas antropogénicas de los GEI han experimentado un aumento en todos los sectores a nivel global. En 2019, alrededor del 33 % del total de las emisiones provino del sector energético, el 24 % de la industria, el 22 % de la agricultura, la silvicultura y otros usos de la tierra (AFOLU), el 15 % del transporte y el 6 % del sector de la construcción, como se observa en la Figura 1 (OECC, 2022).

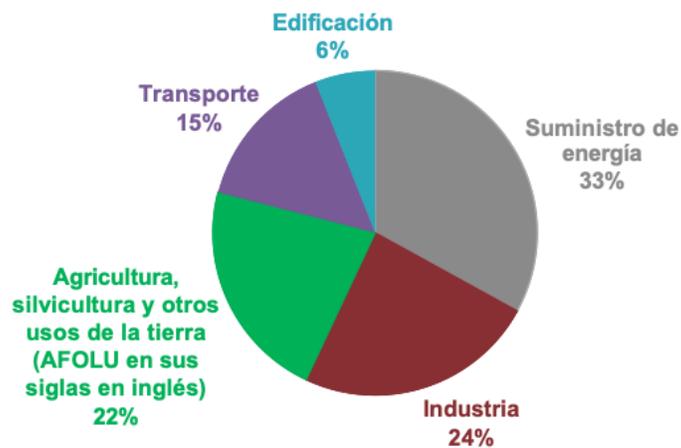


Figura 1- Emisiones globales de GEI por sectores 2019. Fuente: (OECC, 2022)

1.2 Emisiones del dióxido de carbono (CO₂)

El dióxido de carbono (CO₂) es un gas esencial en la atmósfera, liberado tanto por procesos naturales como por actividades humanas como la deforestación y la quema de combustibles fósiles. Desde la Revolución Industrial, la actividad humana ha aumentado su concentración en más de un tercio, convirtiéndolo en el principal impulsor del cambio climático.

1.2.1 Emisiones del dióxido de carbono (CO₂) por tipo de combustibles

En este apartado se analizará el desglose de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) según el tipo de combustible, abordando los principales emisores en el pasado y en la actualidad. Se analizarán las contribuciones de diversas fuentes de combustibles como el carbón, el petróleo, el gas natural, la producción de cemento y la quema de gas. Se destaca cómo la transición de los sistemas energéticos a lo largo del tiempo y en diferentes regiones, ha influenciado la distribución de estas emisiones.

Las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) están estrechamente relacionadas a la energía y la producción industrial y provienen de diversos tipos de combustible. Históricamente, la industrialización inicial estuvo marcada por el predominio del carbón como combustible principal, surgiendo primero en Europa y América del Norte en el siglo XVII. A finales del siglo XIX se observó un aumento en las emisiones asociadas con la producción de petróleo y gas natural. Sin embargo, las emisiones de la quema y producción de cemento no se volvieron significativas hasta el siglo siguiente (Ritchie et al, 2024).

En la actualidad, los combustibles sólidos y líquidos continúan dominando las emisiones globales de CO₂, aunque la producción de gas natural también juega un papel importante. Por otro lado, las contribuciones del cemento y la quema siguen siendo relativamente pequeñas a nivel mundial. Las emisiones totales CO₂ de diversas fuentes, como carbón, petróleo, gas natural y cemento están relacionadas con la población. Sin embargo, al examinar estas cifras per cápita, se ven diferencias significativas.

En la Figura 2 se presentan las emisiones de CO₂ per cápita provenientes del carbón, petróleo, gas y cemento, medidas en toneladas de dióxido de carbono (CO₂) por año. La distribución de estas emisiones varía según la producción y la combinación de energía en cada país. Por ejemplo, en Estados Unidos y el Reino Unido, el petróleo seguido del gas son los principales contribuyentes. En China e India, el carbón es dominante, mientras que, en España, el petróleo es el principal emisor (3 t de CO₂/año).

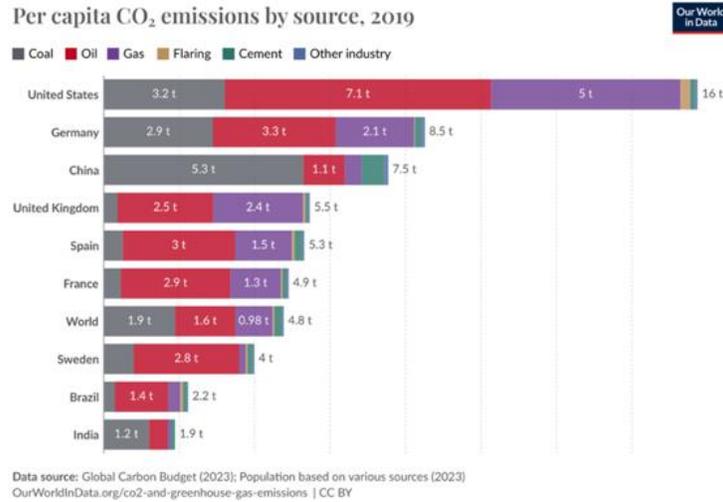


Figura 2- Emisiones de CO₂ per cápita por fuente, 2019. Fuente: Ritchie et al. (2024)

La electricidad y la producción de calor son los mayores contribuyentes a las emisiones mundiales. A esto le sigue el transporte, la fabricación, construcción y la agricultura. El siguiente desglose varía entre los países, reflejando las diferentes estructuras económicas y sistema de producción en todo el mundo. En España, el sector del transporte lidera las emisiones de CO₂ con 1,56t, seguido por la producción de electricidad y la construcción, como puede verse en la Figura 3, que muestra el desglose per cápita de las emisiones de CO₂ por sector, medido en toneladas por persona al año.

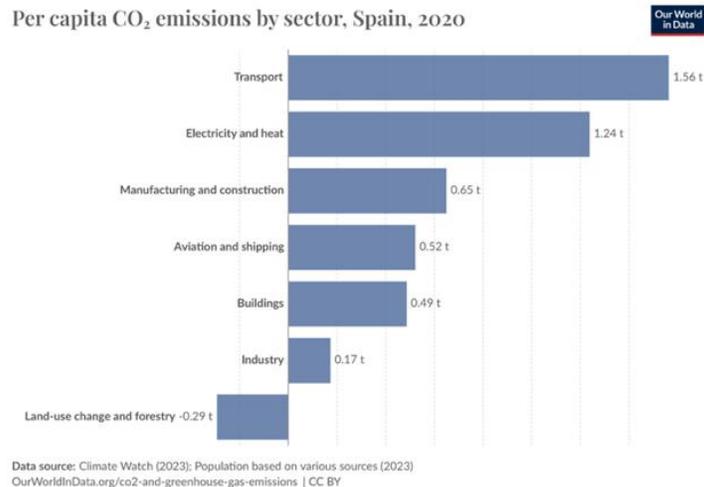


Figura 3- Emisiones de CO₂ per cápita, España, 2020. Fuente: Ritchie et al. (2024)

1.3 Mitigación y adaptación

Para evitar los impactos del cambio climático es crucial tanto mitigar sus efectos como adaptarse a ellos. No hay una sola forma de estabilizar las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, ya que la trayectoria de desarrollo de una sociedad, influenciada por factores socioeconómicos, políticos, culturales y tecnológicos, determinará las posibilidades de mitigación. El cambio climático, generado por la acumulación de gases de efecto invernadero (GEI) como el dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, requiere medidas para reducir emisiones y aumentar la absorción de estos gases. Para ello, se fijó el objetivo de mantener el aumento de la temperatura media mundial “muy por debajo de 2 °C” y “perseguir esfuerzos para limitar el calentamiento a 1,5 °C” (El Acuerdo de París, 2015).

Existe una relación directa entre las emisiones antropogénicas de CO₂ y el calentamiento global, estimándose que cada 1.000 Gt de CO₂ emitidas a la atmósfera causan un aumento de 0,45 °C en la temperatura global. El aumento de la temperatura global causado por la actividad humana ha llegado alrededor de 1 °C por encima de los niveles preindustriales para el año 2017. Si las emisiones siguen a ritmo actual, se prevé que se alcanzará un calentamiento de 1,5 °C aproximadamente para el año 2040 (OECC, 2022).

Los escenarios que mantienen el aumento de la temperatura por debajo de 2 °C debido a las emisiones antropogénicas de GEI tienen concentraciones entre 430 y 480 ppm de CO_{2eq}. Estos escenarios requieren una reducción global de las emisiones de hasta un 70 % para 2050 en comparación con niveles de 2010, y emisiones casi nulas para 2100. Además, estos escenarios prevén un aumento significativo en el uso de fuentes de energía bajas en carbono.

Para mitigar el calentamiento global y adaptar al cambio climático causado por estas enormes emisiones antropogénicas de CO₂, se han propuesto e implementado diversas estrategias y herramientas. Se han ejecutado planes de acción y tecnologías prácticas para buscar soluciones científicas que superen los desafíos del calentamiento global. Según el informe de la Agencia Internacional de Energía (IEA), las estrategias para reducir las emisiones de CO₂ incluyen: (1) mejorar la eficiencia energética, (2) implementar tecnologías de captura utilización y

almacenamiento de carbono (CCUS) y (3) utilizar energía renovable y reciclar materiales. Entre estas estrategias, las tecnologías CCUS podrían reducir las emisiones de CO₂ entre un 9 y un 50 % en los sectores industriales para el año 2050, y mitigar el cambio climático global acumulado entre un 15 y 55 % para el año 2100.

1.4 Captura, utilización y almacenamiento del carbono (CCUS).

Para lograr una rápida reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y cumplir con los objetivos del Acuerdo de París, se requiere una transformación en la producción y consumo de energía. Esto implica alcanzar un equilibrio entre las emisiones y las absorciones de GEI en la segunda mitad del siglo, es decir, lograr emisiones netas cero. Alcanzar el cero neto, significa que cualquier dióxido de carbono (CO₂) emitido por actividades humanas debe ser compensado con una cantidad equivalente eliminada de la atmósfera, ya sea mediante soluciones naturales como la reforestación o tecnologías que almacenen permanentemente el dióxido de carbono.

En el informe de Perspectivas de Tecnología Energética 2020 de la Agencia Internacional de la Energía (IEA) subraya el papel importante del CCUS como uno de los cuatro pilares clave para la transición energética globales, junto con las energías renovables, la bioenergía y el hidrógeno. El CCUS puede reducir las emisiones de grandes fuentes, como centrales con bioenergía (BECCS) o mediante la captura directa del aire (DAC). Las tecnologías de eliminación de carbono serán necesarias debido a las dificultades para eliminar las emisiones en ciertos sectores como el acero, los productos químicos, el cemento, la aviación, el transporte de mercancías por carreteras y el transporte marítimo. El CO₂ capturado también puede ser utilizado para producir productos químicos y combustibles (IEA, 2020).

La Figura 4 muestra las principales tecnologías de CCUS, que incluyen la captura de dióxido de carbono, el almacenamiento, la utilización (uso directo) y la conversión en productos químicos y/o combustibles.

Como primer paso, la captura del dióxido de carbono (CO₂), requiere separar y concentrar el CO₂ diluido en los gases de combustión provenientes de industrias y/o plantas de energía convencionales, logrando una alta pureza de manera rentable y un bajo consumo de energía. Después de la captura, el CO₂ se puede almacenar en formaciones geológicas para asegurar su secuestro a largo plazo. Además, el flujo de CO₂ almacenado puede utilizarse directamente o convertirse en materiales basados en carbono, como combustibles y productos químicos. Estos dos enfoques, es decir, la utilización directa y la conversión, se describen en detalle en el capítulo 4.

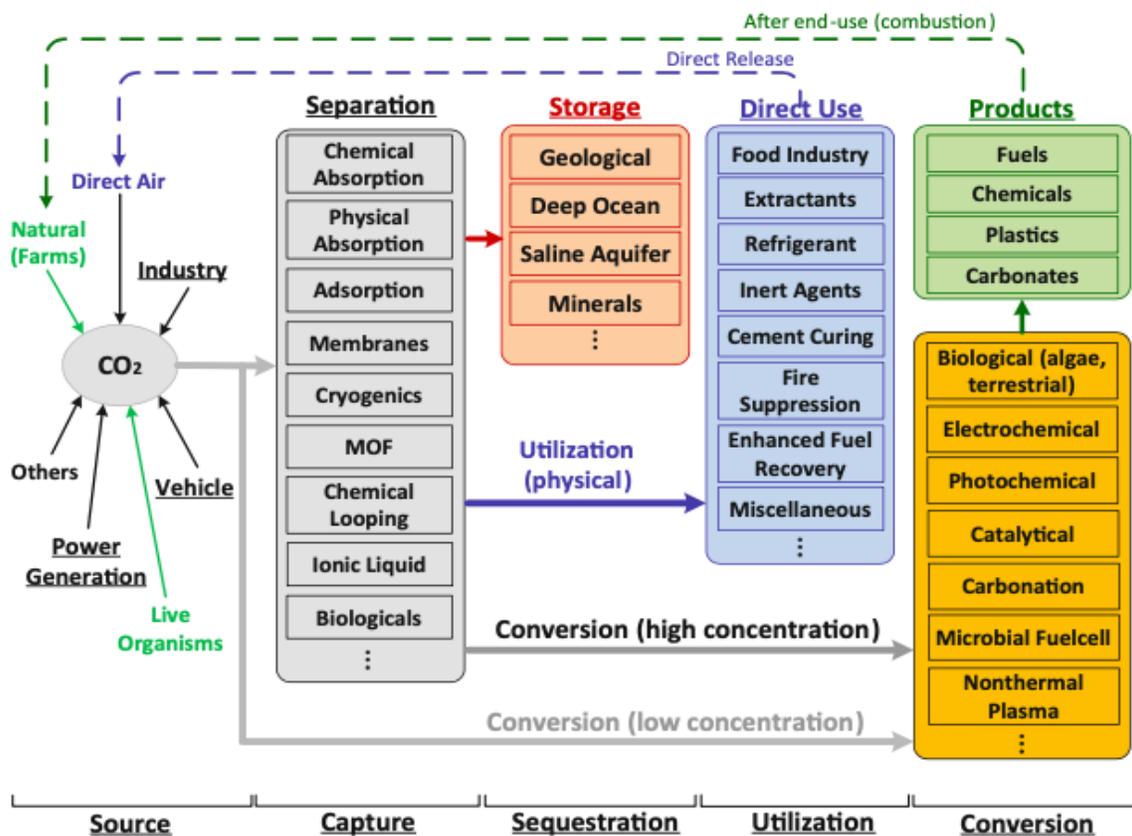


Figura 4-Tecnologías de Captura, Utilización y Almacenamiento de Carbono (CUAC). Fuente: Chiang y Pan. (2017).

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es recopilar y analizar información bibliográfica sobre los procesos de síntesis de biocombustibles, específicamente metanol y dimetil éter (DME) a partir de CO₂, así como un estudio detallado de los diferentes catalizadores sólidos empleados en el proceso, mecanismos y condiciones de reacción.

Para llevar a cabo este objetivo se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- a) Realizar una breve revisión bibliográfica sobre los problemas causados por el aumento del CO₂ en la atmósfera.
- b) Analizar las posibilidades de utilización del CO₂ como materia prima en procesos industriales y su potencial como recurso renovable.
- c) Estudiar los diferentes procesos de síntesis de metanol y DME, incluyendo el mecanismo de las reacciones, los tipos de catalizadores sólidos utilizados y sus diferentes técnicas de síntesis, y las condiciones de reacción óptimas.
- d) Evaluar el impacto ambiental, técnico y económico del uso de CO₂ como materia prima para la producción de biocombustibles, identificando los beneficios y desafíos asociados.
- e) Analizar la contribución de la captura y utilización del CO₂ a la descarbonización y a la independencia energética.

3. METODOLOGÍA

La metodología empleada en este trabajo se basó en la búsqueda, recopilación y análisis de material bibliográfico y artículos científicos. Para ello, se utilizaron diversas bases de datos y buscadores especializados como Google Scholar y Punto Q, Scienedirect, Royal Society of Chemistry, MDPI o Scopus, durante el periodo comprendido entre enero y junio de 2024.

Se incluyen artículos y publicaciones científicas centrándose en estudios que abordaran los procesos de conversión de CO₂ en biocombustibles, las características y tipos de catalizadores empleados para la síntesis del metanol y DME, empleando palabras clave específicas relacionadas con los objetivos del trabajo, como "cambio climático", "emisiones de CO₂", "síntesis de metanol y/o DME", "catalizadores sólidos", "conversión de CO₂" y "biocombustibles". Se organizó la información recopilada según los objetivos específicos del trabajo, facilitando una revisión estructurada y coherente.

4. UTILIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) O “RECICLAJE DE CARBONO”

4.1 Utilización directa del dióxido de carbono (CO₂)

La aplicación directa de dióxido de carbono (CO₂) implica la transición entre sus distintos estados de materia, como gas, líquido, sólido y fluido supercrítico. En esta modalidad, el CO₂ puede emplearse directamente en diversos ámbitos, tales como: bebidas gaseosas, alimentos, agroquímicos, soldadura, espumado, extintores de incendios, disolventes en varios procesos como limpieza en seco, tratamiento de agua, envasado, etc. El dióxido de carbono supercrítico también ha encontrado aplicación como solvente en reacciones, separación, síntesis de nanopartícula o compuestos y modificación de polímeros. Aunque estas aplicaciones son existente y factibles, sus escalas de mercado son pequeñas y, por tanto, generan un impacto reducido en las emisiones totales de CO₂ (Huang y Tan, 2014).

4.2 Conversión del dióxido de carbono (CO₂)

Dado la amplitud del campo de utilización del dióxido de carbono (CO₂), este apartado se centra en los productos más comunes de conversión. Estos productos se dividen en: productos químicos, materiales sólidos y productos energéticos (combustibles). Una variedad de combustibles, productos químicos y materiales derivados de la conversión del dióxido de carbono (CO₂) están disponibles en el mercado y se utilizan en diversas industrias, como el transporte, la agricultura, los cosméticos, la construcción y la aviación. Con el crecimiento en la utilización de dióxido de carbono (CO₂) mediante su transformación, estos productos podrían tener un impacto significativo, no solo en la mitigación del cambio climático, sino también en varios aspectos de la vida cotidiana y la industria.

Las reacciones de CO₂ al formar productos se agrupan en dos: (1) Reacciones de carboxilación: En estas reacciones el CO₂ se incorpora a una nueva molécula sin romper ambos enlaces C=O. No requieren altos niveles de energía y pueden ocurrir a temperaturas relativamente bajas, resultando en la formación de carbonatos (-CO₃) o ácidos carboxílicos (-COOH). Un ejemplo de tal reacción es la carboxilación de metano (CH₄) por CO₂ para formar ácido acético (CH₃COOH), y (2) Reacciones de reducción: Estas reacciones implican la ruptura de al menos uno de los enlaces C=O de CO₂, reemplazando el oxígeno por hidrógeno para formar hidrocarburos, que incluyen la

mayoría de los combustibles. Ejemplos de reacciones de reducción son cuando el CO_2 se reduce parcialmente a metanol (CH_3OH) o se reduce completamente a metano (CH_4) (IEA, 2019).

A continuación, se detallan los productos químicos, materiales sólidos y productos energéticos (combustibles) que se pueden producir a partir del dióxido de carbono (CO_2) (CarbonNext Consortium, 2017).

4.2.1 Materiales solidos

La conversión del dióxido de carbono (CO_2) en materiales sólidos presenta una opción viable para el secuestro permanente del carbono. Entre estos materiales, los carbonatos minerales como los carbonatos de calcio y magnesio, resultantes de la carbonatación mineral, son relevantes. Este proceso implica la transformación de silicatos de magnesio y calcio, presente en minerales como la olivina y la serpentina, en carbonatos estables. La piedra caliza resultante de este proceso puede utilizarse en la construcción, como un agente neutralizador de suelos ácidos y en proyectos de recuperación de tierras. En Europa, el uso de áridos para hormigón, pavimentos y balasto de vías férreas asciende a 777 Mt/año. Además, la carbonatación mineral puede producir materiales de mayor valor, como carbonatos puros de calcio y magnesio y sílice de alta superficie, que son útiles como rellenos en la fabricación de papeles, plásticos y otros materiales de construcción.

El proceso de carbonatación también se puede aplicar a productos minerales procesados, como el cemento y el hormigón. Empresas como Carbon Cure Sense Solutions Inc han desarrollado técnicas para inyectar CO_2 en el hormigón húmedo durante la mezcla, lo que resulta en la formación de nanopartículas de carbonato de calcio que mejoran la resistencia del hormigón. Este enfoque se utiliza en la producción de bloques de hormigón prefabricados y hormigón premezclado. La empresa afirma que por cada tonelada de CO_2 utilizada en el hormigón CarbonCure, se pueden evitar alrededor de 254 t de CO_2 . Además, estiman que las tecnologías de hormigón "premezclado" CarbonCure podrían tener un impacto de reducción de 500-700 Mt de CO_2 por año para 2050, (CarbonNext Consortium, 2017).

Otra fuente potencial para la carbonatación son los desechos industriales, como las cenizas volantes, las escorias de acero y el polvo de los hornos de cemento. Estos residuos, que contienen altos niveles de cationes reactivos, son ideales para las reacciones de carbonatación. Se estima que pueden permitir el almacenamiento de cientos de millones de toneladas de CO₂. La conversión de CO₂ en la producción de fertilizantes podría ofrecer un medio adicional de secuestro de carbono de 24 Mt al año. Por otro lado, el carbono puro se utiliza en la producción de materiales avanzados como las fibras de carbono, nanotubos de carbono y grafeno. Estos materiales, debido a su rendimiento, tienen aplicaciones en la aviación, automoción y energías renovables.

4.2.2 Productos químicos

El dióxido de carbono (CO₂) se convierte en numerosos productos químicos de valor agregado a través de varios métodos, como termoquímico, electroquímico, fotoelectroquímico y fotocatalítico. En sistemas catalíticos químicos, se utilizan materiales semiconductores y/o complejos metal-orgánicos como catalizadores. Con el catalizador, las reacciones de reducción del CO₂ ocurren más rápido, ya que, requieren menor energía de activación.

Entre los productos más importantes sintetizados a partir de CO₂, la urea destaca como el más valioso y de mayor producción industrial, alcanzando una producción mundial de 175 Mt/año en 2015. La urea se utiliza principalmente como fertilizante agrícola, aunque también es fundamental en la fabricación de resinas que se emplean en adhesivos.

Los hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno y xileno (BTX) son compuestos esenciales en la producción de fibras sintéticas, resinas, detergentes y polímeros, como el poliestireno y poliuretano. En 2016, la producción y las importaciones en la UE alcanzaron 6,8 Mt de benceno, 1,3 Mt de tolueno y 2,6 Mt de xileno. Estos componentes se obtienen convencionalmente mediante el craqueo con vapor o el reformado catalítico de nafta.

El formaldehído es otro producto significativo, con una producción europea de 1 Mt/año. Se utiliza principalmente en la fabricación de resinas, plásticos y pinturas. Su síntesis a partir de CO₂ podría

permitir el secuestro de grandes cantidades de CO₂ en productos de larga duración, como el material aislante.

En cuanto a los ácidos orgánicos, el ácido acrílico tiene un mercado europeo de 1,3 Mt/año. Actualmente, se produce mediante la oxidación catalítica del propileno, pero su síntesis directa a partir de CO₂ y etileno es una alternativa prometedora. El ácido acético, ampliamente utilizado como disolvente y materia prima en la industria química, tiene una producción de 1,23 Mt/año en Europa, con un valor de mercado de 583 M€. El ácido salicílico, precursor de la aspirina, se produce mediante la carboxilación del fenol con CO₂ en la reacción de Kolbe-Schmidt. Este compuesto tiene un mercado de 43 Kt/año en la UE y su proceso de producción es exotérmico y no requiere un catalizador.

Los ácidos orgánicos son de gran importancia industrial y su producción a partir de CO₂ presenta oportunidades significativas. El ácido benzoico, con una producción de 190 Kt en la UE en 2016, se utiliza en conservantes y la síntesis de polímeros de alto rendimiento. Por su parte, el ácido fórmico, con un mercado europeo de 490 Kt/año y un valor de 267 M€, se emplea como conservante, antibacteriano, agente descongelante y en la producción de caucho, además de su uso potencial en pilas de combustible. Por último, el ácido butírico, con una producción combinada de 472 Kt/año, se utiliza como aditivo alimentario y en perfumes debido a sus agradables aromas y sabores.

Las olefinas, como el etileno y el propileno, son fundamentales en la producción de una amplia variedad de productos, incluyendo polietileno, polipropileno y tereftalato de polietileno (PET). En Europa, se producen o importan casi 11 Mt de etileno y 10 Mt de propileno anualmente. Los epóxidos, como el óxido de etileno, se utilizan principalmente en la producción de etilenglicol, con un mercado de 0,95 Mt/año en Europa.

Finalmente, los carbonatos inorgánicos, como el bicarbonato de sodio, tienen una producción europea de 3,6 Mt/año y se utiliza en una variedad de aplicaciones, desde agente de limpieza y desinfectante hasta polvo de hornear. Por otro lado, los carbonatos lineales, como el carbonato de dimetilo (DMC), son empleados en la producción de policarbonatos como solventes. Aunque el

mercado global de DMC es modesto, alrededor de 90 Mt/año, está experimentando un crecimiento significativo impulsado por la demanda en tecnologías de baterías de iones de litio.

En general, la utilización de dióxido de carbono (CO₂) para productos químicos debe seguir un enfoque sostenible para contribuir a la reducción de emisiones de CO₂. Sin embargo, la cantidad de productos químicos generados no son suficientes para consumir la mayor parte del dióxido de carbono capturado. Por lo tanto, se considera que la conversión de CO₂ en productos energéticos podría ser una alternativa más eficaz para consumir mayores cantidades del dióxido de carbono, (CarbonNext Consortium, 2017).

4.2.3 Productos energéticos- Combustibles

A diferencia de los productos químicos, cuyo valor se basa en sus propiedades químicas y físicas, el valor de los combustibles reside en su contenido energético y en la facilidad con la que se almacenan y transportan (Arakawa et al., 2001). El dióxido de carbono (CO₂) se puede utilizar para producir muchos de los combustibles disponibles en el mercado hoy en día, como metano, metanol, gasolina y diésel.

En Europa, la producción e importación de gasolina y diésel en 2015 alcanzó 136 Mt y 384 Mt respectivamente, con valores de mercado de alrededor de 100 mil millones de euros y 247 mil millones de euros respectivamente. Por otro lado, el metano, tanto en forma de gas natural como producido sintéticamente, desempeña un papel importante en la calefacción y generación de electricidad. En 2015, Europa produjo e importó 339 Mt de metano, con un valor de 193 M€. La metanización del CO₂ ofrece un potencial como fuente sostenible de combustible gaseoso, siendo una reacción exotérmica. Sin embargo, su comercialización a gran escala aún no ha sido ampliamente adoptada, a pesar de sus ventajas en términos de almacenamiento de energía y sostenibilidad.

Uno de los principales desafíos del siglo XXI es encontrar biocombustibles alternativos para superar la disminución de los recursos fósiles (petróleo, gas natural, carbón) y evitar las consecuencias ambientales de la combustión excesiva de combustibles que contienen carbono. El

CO₂ es una materia prima de carbono que puede ayudar a satisfacer las necesidades energéticas mediante la producción de alcoholes, como el metanol, y ésteres como, el dimetil éter. El metanol es una materia esencial en la industria química, utilizado para la formación de formaldehído, éter de metil tert-butil y ácido acético, componentes de productos como pinturas, resinas y plásticos. A pesar de su toxicidad, su alto octanaje y características de combustión lo convierten en un combustible adecuado para motores de combustión interna. Sin embargo, el metanol no es ideal para motores diésel debido a su bajo número de cetano. Por el contrario, el dimetil éter (DME), con un número de cetano más alto (55-60), es una mejor alternativa para reemplazar el diésel. El DME también se utiliza como combustible alternativo en la generación de energía eléctrica y en aplicaciones domésticas para calefacción y cocina (Olah et al., 2008).

Desde una perspectiva termodinámica, el CO₂ es una molécula estable, poco reactiva y con un bajo estado energético. Para superar esta estabilidad y convertir el CO₂ en combustibles ricos en energía, se requiere el suministro de energía adicional de varias formas. Esto puede lograrse mediante la adición directa de energía en forma de calor, luz o electricidad. Alternativamente el CO₂ puede reaccionar con moléculas de alta energía, como el hidrógeno. En muchos de los procesos, se utilizan catalizadores para reducir las barreras cinéticas, facilitando así las reacciones químicas para la conversión del CO₂.

Las vías de conversión más maduras utilizan energía en forma de hidrógeno. Actualmente, la mayor parte del hidrógeno se produce a partir del gas natural y otros combustibles fósiles. Otra ruta de producción de hidrógeno con bajo contenido de carbono puede realizarse mediante electrolisis del agua utilizando electricidad renovable, una tecnología que ha ganado atención debido a las reducciones de costos en las tecnologías de energía solar fotovoltaica y eólica. Evaluar las posibilidades técnicas para hidrogenar el CO₂ después de la captura, es una de las formas más prometedoras de transformar el CO₂ en biocombustibles. El siguiente capítulo de este trabajo se enfocará en la hidrogenación y en la importancia de la catálisis para convertir el CO₂ en biocombustibles, (CarbonNext Consortium, 2017).

5. CATÁLISIS PARA LA CONVERSIÓN DEL CO₂ EN BIOCOMBUSTIBLES

La conversión de dióxido de carbono (CO_2) a biocombustibles, como el metanol (MeOH) y el dimetil éter (DME) requiere de catalizadores con alta estabilidad, condiciones de reacción optimizadas y una cantidad sustancial de energía. El uso de CO_2 como materia prima presenta varias ventajas: es económico, abundante, no corrosivo, no tóxico, no inflamable y fácil de almacenar. La producción de metanol y DME a partir de CO_2 es favorable no solo por el uso de recursos no fósiles, sino también porque cierra el ciclo de carbono. Por ello, ha captado una atención significativa en investigaciones recientes, ya que ofrece una alternativa al proceso industrial de hidrogenación catalítica.

Se necesitan transformaciones catalíticas innovadoras para permitir la conversión de CO_2 de manera selectiva y eficiente. Dado que muchas tecnologías interesantes de conversión de CO_2 tienen rendimiento de equilibrios bajos, se requieren catalizadores altamente activos para alcanzar el equilibrio lo más rápido posible (Mission Innovation, 2018).

5.1 Catálisis

La catálisis desempeña un papel crucial en muchos procesos químicos al facilitar reacciones que requieren una cantidad significativa de energía. La energía de activación es la barrera energética que debe superarse para que una reacción química progrese. Un catalizador actúa como un agente que reduce esta energía de activación, permitiendo que la reacción ocurra fácilmente. El uso de catalizadores en reacciones químicas es fundamental tanto para disminuir la energía de activación como acelerar la velocidad de la reacción y mejorar el rendimiento, todo ello con el beneficio adicional de reducir los costes de operación y hacer los procesos más sostenibles y económicamente viables.

La Figura 6 muestra como un catalizador disminuye la energía de activación, facilitando una reacción más rápida y eficiente. Sin la presencia del catalizador, la reacción requiere una cantidad de energía mayor para superar la barrera de activación.

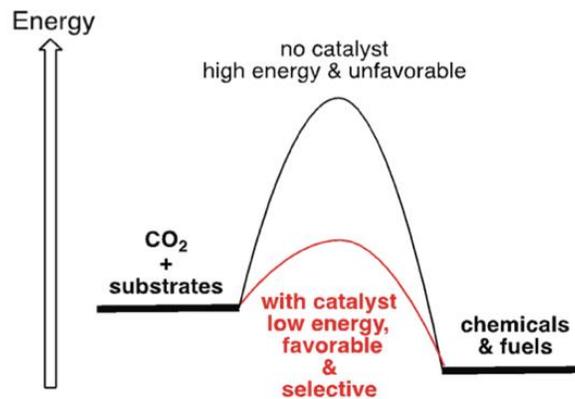


Figura 6- Energía de activación mediante Catálisis en la producción de productos químicos y combustibles. Fuente: (Mission Innovation, 2018).

5.2 Reacciones catalíticas heterogéneas

Las reacciones químicas ocurren en un medio que puede estar compuesto por una o varias fases (sólida, líquida, gaseosa). Según el número y tipo de fases involucradas, las reacciones se dividen en dos grandes grupos: **homogéneas** y **heterogéneas** (Jarabo, 2001).

Una reacción se considera homogénea si ocurre en una sola fase. En contraste, una reacción heterogénea involucra al menos dos fases diferentes. En sistemas heterogéneos, el medio puede influir significativamente en la velocidad de reacción debido a los fenómenos de transporte de materia y energía, que pueden controlar el proceso global. Por lo tanto, es esencial entender estos fenómenos para representar adecuadamente el sistema.

Tanto en reacciones homogéneas como heterogéneas, la velocidad de reacción puede ser afectada por la presencia de catalizadores. Los catalizadores son sustancias que no son reactivos ni productos de la reacción, pero pueden aumentar (catalizadores positivos) o disminuir (catalizadores negativos) la velocidad de las reacciones. No necesitan estar presentes en grandes cantidades y pueden actuar como mediadores, acelerando o retardando la reacción mientras ellos mismo pueden o no sufrir pequeñas variaciones.

Los aspectos claves para la catálisis heterogénea (y catálisis en general) son:

- **Actividad del catalizador:** Se refiere a la capacidad del catalizador para promover las reacciones químicas.
- **Selectividad del catalizador:** Indica la capacidad del catalizador para promover un tipo de reacciones mientras evita otras no deseadas.
- Se emplea cuando la **velocidad de reacción es muy baja** bajo las condiciones de operación requeridas, o cuando hay múltiples reacciones, algunas de las cuales no son deseadas, y se desea acelerar una reacción específica.
- **Eficiencia y cantidad:** Al no consumirse en la reacción, solo se necesita una pequeña cantidad de catalizador para transportar grandes cantidades de reactivos.
- **Desactivación y regeneración:** Los catalizadores sólidos se desactivan con el tiempo debido a su uso, por lo que es necesaria una etapa de regeneración o reemplazo para mantener su eficiencia.

5.3 Catalizadores sólidos

Los catalizadores son sustancias complejas de gran relevancia industrial cuya eficiencia y uso depende de sus propiedades físicas y naturaleza química. Por lo general, un catalizador reduce la energía de activación de una reacción, aumentando así su velocidad, sin afectar los parámetros termodinámicos ni el equilibrio de la reacción. La superficie sólida del catalizador es clave para su actividad catalítica, por lo que se busca desarrollar catalizadores con una gran superficie.

5.3.1 Selección del catalizador

La actividad, selectividad y vida útil del catalizador dependen de la naturaleza del agente catalítico, lo que requiere un conocimiento de la interacción química de los reactivos con el catalizador, así como de las propiedades de los compuestos intermedios y las propiedades físicas de los catalizadores sólidos utilizados. La selección del catalizador se basa en dos criterios principales: (1) Tipo de catalizador: metales, óxidos y sales metálicas, ácidos y bases, y (2) Tipo de reacción: hidrogenación, deshidrogenación, hidratación, deshidratación, halogenación y des-halogenación, oxidación.

5.3.2 Composición de los catalizadores:

La complejidad de los catalizadores se debe a su composición multifacética, ya que pueden estar formados por diversas sustancias, cada una con características específicas. En la composición de los catalizadores, pueden intervenir varios componentes, que se detallan a continuación:

- **Soportes:** Son sólidos porosos con una gran área superficial, sobre los que se deposita la fase activa. Estos soportes aseguran una mayor dispersión de la fase activa, proporcionando además resistencia mecánica y estabilidad térmica. Pueden ser de origen animal o sintético, siendo los más comunes los de sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3).
- **Fase activa o agente catalítico activo:** Constituye la parte esencial del catalizador al determinar la interacción de las especies catalíticas y acelerar su velocidad de transformación. Ejemplos incluyen metales como Ni, Ag, Pt, Cu, Fe, Co, Mo y óxidos metálicos como óxido de zinc (ZnO). Estos agentes catalíticos generalmente no presentan suficiente área de contacto superficial, por lo que es necesario dispersarlos sobre un soporte adecuado.
- **Promotores:** Son sustancias que se añaden en pequeñas cantidades, generalmente menos del 10 %, durante la preparación del catalizador. Su presencia mejora diversas propiedades del catalizador, como la actividad, selectividad, estabilidad y resistencia. La elección del promotor depende de las reacciones que se quieren favorecer, ya que en algunos casos pueden tener un efecto contrario al deseado.
- **Inhibidores:** Son aditivos que reducen la actividad de los catalizadores al bloquear parte de sus centros activos, como los centros ácidos o básicos. Se emplean comúnmente para influir a la selectividad del catalizador.

5.3.3 Propiedades físicas de los catalizadores

Las propiedades físicas de los catalizadores influyen tanto en la cinética como en el transporte de materia en las reacciones catalíticas heterogéneas. Estas propiedades son cruciales para determinar la actividad catalítica y requieren un conocimiento detallado. A continuación, se definen estas propiedades:

- **Tamaño de la partícula:** Está representado por su diámetro nominal. Esta medida, basada en una distribución de tamaños, se determina mediante métodos físicos como el tamizado (para diámetros mayores a 100μ) o la sedimentación (para diámetros menores a 100μ).
- **Superficie de la partícula:** Se refiere tanto a la superficie externa del catalizador como la superficie proporcionada por el interior de sus poros. Para determinar esta área superficial, se utiliza un método de adsorción física de un gas, como el nitrógeno (N_2), sobre la superficie sólida a temperaturas cercanas al punto de ebullición del gas. Se emplea el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) para identificar la adsorción de una sola capa de moléculas en la superficie del sólido.
- **Volumen y tamaño de poros:** El volumen de los poros se determina mediante el método de penetración de Helio-Mercurio. Este método implica la medición de la diferencia de volúmenes desplazados por helio (correspondiente al volumen del sólido) y mercurio (representando el volumen sin poros), lo que permite calcular el volumen total de los poros del catalizador sólido. El tamaño de poros se determina a partir de las medidas de la superficie y el volumen de los poros, utilizando métodos como la penetración mercurio y la desorción de nitrógeno, dependiendo de las características específicas del sólido.

5.3.4 Preparación de los catalizadores

La preparación de los catalizadores es crucial en su fabricación, ya que la composición química por sí sola no determina su actividad. Esta depende en gran medida de las características estructurales y ciertas propiedades físicas de los agentes catalíticos o de los soportes sobre los que se depositan, las cuales son influenciadas por los métodos de preparación. Es importante distinguir entre la preparación de catalizadores formados únicamente por el agente catalítico (catalizadores másicos) y aquellos depositados sobre un soporte (catalizadores soportados). Los métodos de preparación para catalizadores incluyen, entre otro, los siguientes procedimientos:

Para los catalizadores másicos, se pueden emplear técnicas como: la **precipitación**, que implica agregar un agente a disoluciones acuosas de los componentes deseados para obtener un precipitado poroso, seguido de lavado, secado y, en algunos casos, activación. Otro método es la **gelificación**,

donde se forma un precipitado coloidal que se gelifica, siendo una variante de la precipitación ordinaria. Además, está la **mezcla húmeda**, que consiste en mezclar los componentes, molidos al tamaño deseado, con agua, y luego secarlos y calcinarlos.

Para los catalizadores soportados, se utilizan procedimientos como la **impregnación**, donde el portador se sumerge en una disolución del agente catalítico, que se deposita en su superficie y luego se seca y activa. Otro método es la **precipitación**, que implica sumergir el portador en una disolución del agente catalítico, utilizando un agente químico que lo precipite sobre la superficie del portador. La **coprecipitación** es similar, pero tanto el soporte como el agente catalítico se precipitan juntos a partir de una disolución de ambos, seguido de conformado y secado. Finalmente, la **pulverización** consiste en rociar la superficie externa del soporte con el agente catalítico cuando este no es poroso (Jarabo, 2001).

5.3.5 Técnicas de caracterización para el desarrollo de catalizadores.

En las últimas décadas, se han desarrollado herramientas de caracterización que son fundamentales para comprender, optimizar y controlar procesos como la hidrogenación catalítica, contribuyendo así a la eficiencia de la producción de biocombustibles y otros productos químicos (Loy et al., 2024). Se destacan:

- **Microscopía de túnel de barrido (STEM):** Es una herramienta de imagen altamente efectiva para caracterizar catalizadores a escala atómica. Permite la investigación de la estructura y la química de los catalizadores con resoluciones subatómicas.
- **Espectroscopia infrarroja (IR):** Permiten la identificación de especies adsorbidas en la superficie del catalizador. Esta técnica analítica avanzada desempeña un papel crucial en la exploración de la composición elemental de los catalizadores, especialmente aquellos con bajas concentraciones (<5 % en peso). Se han desarrollado diversos tipos de IR, como Trasmisión (TIR), Reflexión Total Atenuada (ATR), Reflexión Difusa (DRIFTS) y Absorción de Reflexión (RAIRS). Esta innovación permite analizar la reactividad en diferentes sitios de las partículas catalíticas, lo que resulta crucial para el desarrollo de sistemas catalíticos de sitios específicos (SSC).

- **Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF):** Se han convertido en una opción utilizada en la industria debido a su velocidad, sensibilidad y simplicidad, especialmente en el caso de sistemas catalíticos de sitios específicos (SSC) que presentan una distribución no homogénea de especies de óxido metálico. Los estudios sugieren que el análisis XFR puede ofrecer resultados de composición elemental comparables con una diferencia de sensibilidad de aproximadamente el 10 %, sin requerir metodologías complicadas. Además, esta técnica permite identificar y cuantificar rápidamente cantidades de traza de elementos en los catalizadores sin alterar sus características.
- **Difracción de rayos X (XRD):** Técnica para comprender las propiedades estructurales de los catalizadores en forma de cristal único o a granel. Esta técnica proporciona información sobre la deformación del cristal, los parámetros de la red y las fases cristalinas, lo que permite una comprensión completa de la evolución de la estructura del catalizador. Variantes como la difracción de rayos X de cristal único (SCXRD), la difracción de rayos X de incidencia de pastoreo (GiXRD) y la difracción de rayos X de partículas (PXRD) se han utilizado ampliamente en el desarrollo de catalizadores para aplicaciones como el almacenamiento de energía, la generación de energía renovable y la fabricación aditiva.
- **Espectroscopía de adsorción de rayos X (XAS):** Herramienta para caracterizar el entorno local de los átomos, brindando información sobre sus propiedades electrónicas y geométricas. Se divide en XANES (estructura cercana al borde de absorción de rayos X) y EXAFS (estructura fina de absorción de rayos X extendida), proporcionan detalles sobre longitudes, ángulos entre enlaces y el estado de oxidación de elementos. La combinación de ambos métodos proporciona una comprensión de las relaciones estructura-función-mecanismo de los catalizadores.
- **Cálculos DFT (Teoría Funcionales de Densidad):** Los cálculos DFT son una herramienta teórica fundamental para entender la estructura electrónica y la reactividad de los catalizadores. Estos cálculos pueden proporcionar información sobre la estructura de los intermediarios de la reacción y predecir energías de activación y barreras energéticas.

5.4 Proceso catalítico para la conversión del CO₂ en biocombustibles: Hidrogenación catalítica.

La conversión química de CO₂ en productos de alto valor añadido ha demostrado ser altamente eficiente en los sectores económico e industrial. A pesar de la alta estabilidad termodinámica del CO₂, puede utilizarse como un oxidante débil, lo que hace de la hidrogenación una opción ideal para su conversión. Además, considerando las técnicas actuales, la hidrogenación heterogénea del CO₂ se perfila como una técnica prometedora debido a su mayor actividad catalítica.

En la hidrogenación de CO₂ se han aplicado tanto catálisis homogénea como heterogénea. Aunque algunos catalizadores homogéneos muestran una alta actividad y selectividad, también enfrentan desventajas relacionadas con su difícil recuperación y regeneración del catalizador. En comparación, la catálisis heterogénea que ofrece varias ventajas en términos de estabilidad, separación, reciclaje de catalizadores y diseño de reactores. En particular, la hidrogenación catalítica heterogénea permite la producción de una variedad de combustibles como el metanol (MeOH) y el dimetil éter (DME) (Zhong et al., 2020).

El proceso de hidrogenación catalítica heterogénea de CO₂ permite obtener varios productos, que se clasifican en tres categorías: (1) monóxido de carbono (CO), producido a partir de la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS); (2) hidrocarburos (HC), que incluyen metano, olefinas, gasolinas, diésel, aromáticos, etc... y (3) oxigenados. En el caso de los oxigenados, se ha prestado más atención a los oxigenatos de un solo carbono, como el metanol y al DME, debido a su mayor selectividad que los alcoholes C²⁺ (Chiang & Pan, 2017).

El concepto de utilizar dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂) para producir combustibles químicos, se denomina producción de combustible orgánico sostenible para el transporte (SOFT). El dióxido de carbono y el hidrógeno pueden convertirse en hidrocarburos mediante una combinación de la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS) y el proceso de Fisher-Tropsch (FT), como se muestra en las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.



Donde n típicamente varía de 10 a 20. La síntesis de Fisher-Tropsch implica una serie de reacción química que produce variedad de hidrocarburos ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).

La clave para una producción exitosa de SOFT se basa de tres elementos (1) una fuente económica de dióxido de carbono, que depende del tipo de proceso de captura del CO_2 ; (2) una fuente económica de hidrogeno (H_2), que puede combinarse con el uso de energía renovable; y (3) un catalizador efectivo y robusto para iniciar la reacción de reducción.

En los siguientes capítulos, se recopila información bibliográfica detallada sobre la ruta directa para síntesis de obtención de biocombustibles, específicamente del metanol y el dimetil éter (DME), a partir de CO_2 . Además, se realiza un análisis de los diversos catalizadores utilizados en estos procesos, junto con las condiciones de reacción que optimizan la eficiencia y selectividad de estos biocombustibles.

6. SÍNTESIS DEL METANOL (MeOH).

El metanol (MeOH) es un líquido incoloro y altamente volátil, con un olor débilmente dulce, similar al del alcohol etílico. Es un compuesto orgánico formado por un radical (CH₃-) unido a un grupo hidroxilo (-OH), cuya fórmula química es CH₃OH, en la Tabla 1 se muestran sus propiedades fisicoquímicas. Es uno de los cuatro productos básicos esenciales utilizados para la producción de una amplia gama de otros productos químicos. Alrededor de dos tercios del metanol se emplean en la fabricación de otras sustancias, como el formaldehído, ácido acético y plásticos. El uso de metanol para producir polietileno y polipropileno ha crecido notablemente, pasando de casi nada hace una década a 25 Mt en 2019. El metanol restante se utiliza principalmente como combustible en vehículos, barcos, calderas industriales y cocinas. El empleo del metanol como combustible, ya sea puro, mezclado con gasolina, para la producción de biodiesel o en forma de metil-terc-butyl éter (MTBE) y dimetil éter (DME), también ha aumentado rápidamente desde mediados del siglo XIX (IRENA, 2021).

Tabla 1-Propiedades fisicoquímicas del metanol.

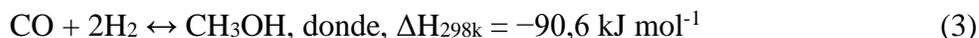
Propiedad	Valor
Fórmula química	CH ₃ OH
Masa molar	32,04 g/mol
Densidad	0,792 g/cm ³ a 20 °C
Punto de fusión	-97,6 °C
Punto de ebullición	64,7 °C
Grupo funcional	Alcohol primario
Clasificación	Alcohol alifático más simple

Actualmente, la mayor parte del metanol se produce a partir de gas natural o carbon, lo que genera unas emisiones anuales estimadas de 0,3 Gt de CO₂ durante su ciclo de vida, representando aproximadamente el 10 % de las emisiones totales de CO₂ del sector químico y petroquímico. Por lo tanto, reducir las emisiones derivadas de la producción de metanol es crucial para la descarbonización del sector químico y puede contribuir significativamente al sector de transporte, donde el metanol se utiliza como combustible.

6.1 Ruta química

En la actualidad, la producción comercial a gran escala de metanol proviene principalmente de gas de síntesis, una mezcla con monóxido de carbono (CO) e hidrogeno (H₂) generada a partir de recursos fósiles como carbón y gas natural mediante procesos como la gasificación del carbón y la reforma al vapor del gas natural. Para equilibrar la relación H/C a la estequiometría deseada y acelerar la velocidad de reacción, se suelen agregar pequeñas cantidades de dióxido de carbono (CO₂) (2-8 %) a la corriente de CO/H₂.

En comparación con la producción comercial de metanol a través del gas de síntesis, ecuación 3, la formación de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂ requiere una cantidad adicional de hidrógeno. Eso se debe a que el H₂ es necesario para remover un átomo de oxígeno del CO₂, formando agua como subproducto, ecuación 4. Sin embargo, la termodinámica para esta reacción no es tan favorable como la de la producción del metanol a partir de CO, lo que resulta en un rendimiento de metanol inferior.



La síntesis de metanol a partir del dióxido de carbono (CO₂) e hidrogeno (H₂) es una reacción exotérmica que implica una disminución en el número de moléculas de reacción, según el principio de Le Chatelier. Para favorecer termodinámicamente esta conversión, se optimizan las condiciones de reacción, como altas presiones y bajas temperaturas. Sin embargo, debido a la naturaleza químicamente inerte del CO₂ y la velocidad de reacción, generalmente se prefiere una temperatura de reacción por encima de los 240 °C para activar el CO₂ y promover la formación de metanol. En estas condiciones, la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS), ecuación 5, se vuelve muy favorable desde el punto de vista termodinámico. La reacción RWGS no solo consume hidrógeno, sino también reduce el rendimiento de metanol.

6.1.1 Mecanismos: Estudios teóricos y cinéticos

La transformación catalítica del dióxido de carbono (CO_2) en metanol es una ruta prometedora para abordar desafíos ambientales y producir productos químicos valiosos. A pesar de los avances, quedan preguntas sobre los mecanismos exactos y las fases activas de la reacción. Algunos investigadores proponen una vía de hidrogenación directa, donde el CO_2 se hidrogena secuencialmente para formar metanol, mientras otros argumentan a favor de una vía intermedia a través de la reducción del CO_2 a monóxido de carbono (CO). Esta última ruta implica una combinación de la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS) y la síntesis de Fisher-Tropsch (FT).

Se ha sugerido un tercer mecanismo donde el CO_2 se activa inicialmente mediante la asistencia de hidrógeno para formar un intermediario trans-COOH. Este intermedio se somete a pasos de hidrogenación e isomerización, lo que lleva a la formación de COHOH^* . Este último se descompone en COH^* , que finalmente se hidrogena para producir metanol. La comprensión de estas vías no solo es crucial para la investigación, sino también para la aplicación industrial, influyendo en el diseño del catalizador y las condiciones de optimización. Las principales rutas de reacción propuesta se presentan en la Figura 7.

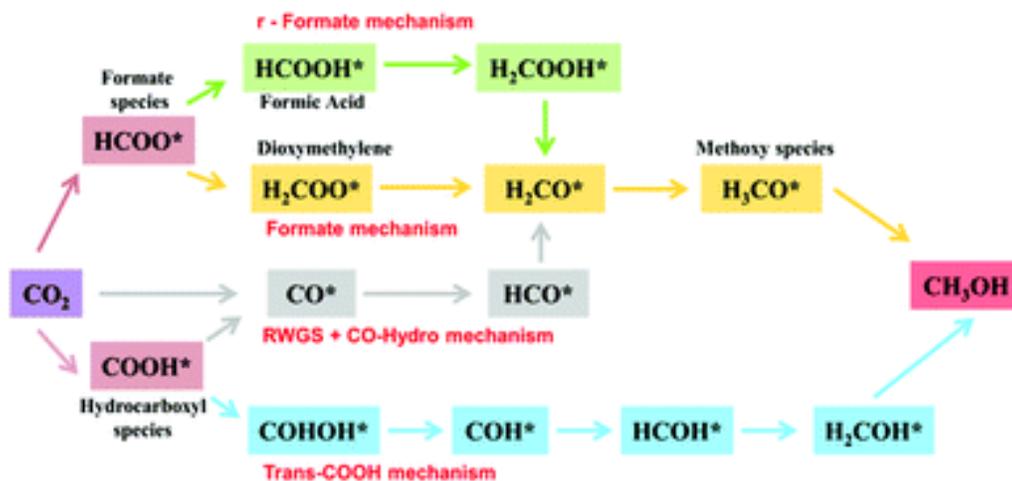


Figura 7-Vías de reacción de la hidrogenación de dióxido de carbono (CO_2) a metanol. Fuente: Estevez et al. (2022)

6.1.1.1 Mecanismo de formiato (HCOO*)

La mayoría de las investigaciones favorecen la vía de formiato convencional, donde el CO₂ reacciona con el formiato (HCOO*) mediante mecanismos como Eley-Rideal (ER) o Langmuir-Hinshelwood (LH). Se ha propuesto una posible vía de reacción para la síntesis de metanol a partir de CO₂ e H₂ sobre catalizadores de cobre (Cu). Según Yang et al. (2010) los cálculos de DFT revelan que tanto el Cu (111) como nanopartículas de Cu₂₉ en la síntesis del metanol, sigue el mecanismo de formiato (HCOO*) con la hidrogenación de dioxometileno (H₂COO*) como paso limitante de velocidad. Esta reacción avanza a través de varios intermedios, incluyendo el formaldehído (H₂CO*) y el metoxi (CH₃O*) y finalmente metanol (CH₃OH). (CO₂ → HCOO* → H₂COO* → H₂CO* → CH₃O* → CH₃OH). La flexibilidad estructural y la presencia de sitios activos en la nanopartícula Cu₂₉ actúan para estabilizar los intermedios claves y reducir las barreras para la hidrogenación, lo que mejora la actividad de síntesis de metanol.

6.1.1.2 Mecanismo revisado de formiato (HCOO*)

Se ha propuesto una ruta de formiato revisada (r-HCOO). Grabow y Mavrikakis (2011) llevaron a cabo un estudio sobre la síntesis de metanol y las reacciones de RWGS sobre un catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃. Los resultados de la teoría funcional de la densidad (DFT) en la superficie de Cu (111) indican que la hidrogenación de formiato (HCOO*) tiende a producir preferentemente ácido fórmico (HCOOH*) en lugar de dioxometileno (H₂COO*), como se había sugerido anteriormente. El ácido fórmico (HCOOH*) se hidrogena para formar hidroximetoxi (CH₃O₂*), que luego se convierte en formaldehído (CH₂O*) al separarse de su grupo hidroxilo (OH). El metoxi (CH₃O*) actúa como un intermedio final antes de que se forme metanol (CH₃OH). (CO₂* → HCOO* → HCOOH* → CH₃O₂* → CH₂O* → CH₃OH)

La comparación de las energías de activación relativas para los mecanismos HCOO y r-HCOO se muestran en la Figura 8. La barrera de activación para la hidrogenación de HCOO* a H₂COO* son más altas que las de formación de HCOOH* a partir de HCOO*. Además, la disociación de CH₃O₂* a CH₂O* también resulta preferible en comparación con la disociación de H₂COO* a

CH₂O*. Ambos pasos de reacción sugieren que es más probable que el mecanismo r-HCOO* domine en Cu (111).

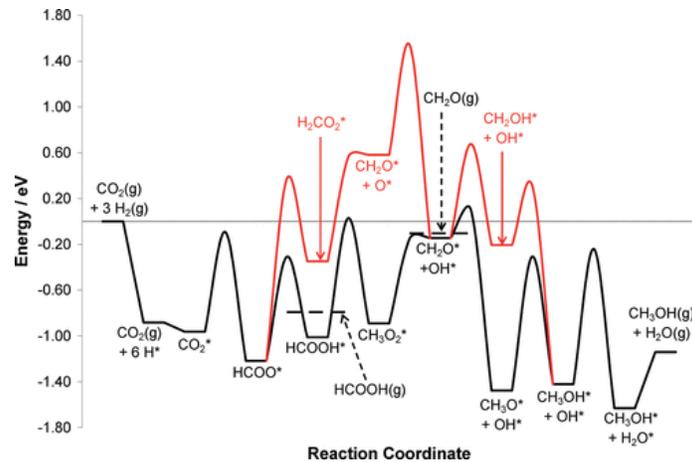


Figura 8- Superficie de energía potencial de la síntesis de metanol a través de la hidrogenación con CO₂. Fuente: Grabow y Mavrikakis (2011).

6.1.1.3 Mecanismo RWGS + CO-Hydro

En el mecanismo de reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS), el monóxido de carbono (CO*) se produce mediante la hidrogenación del intermedio carboxilo (COOH*). A diferencia de este mecanismo, el formiato (HCOO*), es considerado una especie pasiva sin influencia directa en la formación de metanol. Esto se debe a observaciones experimentales que indican que la cinética de hidrogenación del formiato no coincide con la producción de metanol. Sin embargo, estudios teóricos han revelado que la ruta de RWGS no es factible en superficies de cobre (Cu) puras. Según Yang et al. (2010), el dióxido de carbono (CO₂), en la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS, CO₂ + H₂ → CO + H₂O), se convierte primero en monóxido de carbono (CO) y luego se hidrogena para formar metanol (CO + 2H₂ → CH₃OH). La reacción de RWGS enfrenta un obstáculo importante en la primera etapa de hidrogenación del monóxido de carbono (CO*) para formar formilo (HCO*). En superficies de cobre (Cu), el formilo no es estable y tiende a disociarse en monóxido de carbono (CO) y en átomos de hidrogeno (H). Como resultado, la reacción de RWGS que se espera más rápida solo conduce a la acumulación de monóxido de carbono (CO) en lugar del metanol.

Yang et al. (2011), consideraron tanto la vía formiato como la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS), seguida de una vía de hidrogenación de monóxido de carbono (CO) (RWGS + CO-Hydro). Se observó en el estudio que el paladio (Pd), rodio (Rh), platino (Pt) y níquel (Ni) son capaces de promover la producción de metanol en Cu(111), donde la conversión a través de la vía RWGS + CO-Hydro es mucho más rápida que a través que el formiato. Un catalizador ideal a base de cobre debería poder hidrogenar dioximetileno (H_2COO^*) fácilmente y unir monóxido de carbono moderadamente, siendo lo suficientemente fuerte como para favorecer la hidrogenación del CO, pero lo suficientemente débil como para prevenir el envenenamiento por CO.

Además, en la hidrogenación de carboxilo (COOH^*) se ha observado que el CO emerge por disociación directa de CO_2 con catalizadores de cobre. Los esfuerzos experimentales en la investigación de Cu/ZnO/Al₂O₃ y DFT de los catalizadores del modelo Cu-ZrO₂ confirmaron que el CO podría producirse por disociación directa de CO_2 ($\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}^*$) sin el intermedio carboxilo (COOH^*).

6.1.1.4 Mecanismos *Trans*-COOH: la presencia de agua

El agua es un papel crucial en la conversión termocatalítica del dióxido de carbono (CO_2), especialmente en entornos industriales donde se generan cantidades significativas de agua gaseosa mediante reacciones de RWGS. Aunque el mecanismo r-HCOO dominaba en la síntesis de metanol a partir del dióxido de carbono (CO_2), Tang et al. (2009) observaron que la dificultad en la hidrogenación de metoxi (CH_3O^*) por hidrogeno (H^*) podría superarse en presencia de moléculas de agua (H_2O). El agua podría afectar las barreras de reacción de la hidrogenación y cambiar las rutas de reacción. Por otro lado, Zhao et al. (2011) propusieron una ruta de reacción alternativa llamada mecanismo *trans*-COOH*, donde la formación de *trans*-COOH* a través de un proceso único de transferencia de hidrogeno es cinéticamente más favorable que la formación de formiato (HCOO^*) en presencia de agua (H_2O). *Trans*-COOH* se identifica como el paso limitante clave debido a la alta barrera de hidrogenación de formiato (HCOO^*). La presencia del

agua podría reducir aún más la barrera de formación de trans-COOH* de 1,17 a 0,77 o 0,17 eV, lo que promovería la síntesis del metanol (Figura 9).

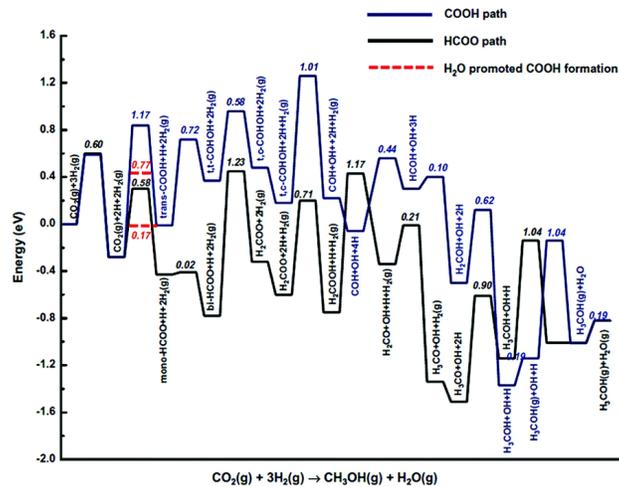


Figura 9- Superficies de energía potenciales para la hidrogenación de CO₂ a CH₃OH en Cu (111) a través de los mecanismos HCOO, trans-COOH y trans-COOH promovidos por el agua. Fuente: Zhao et al. (2011)

6.2 Desarrollo de catalizadores en la síntesis del Metanol.

El ámbito de la hidrogenación de CO₂ a metanol está dominado por tres categorías principales de catalizadores, es decir, catalizadores de metales de transición, especialmente catalizadores a base de cobre (Cu), catalizadores de metales nobles y catalizadores bimetalicos.

6.2.1 Mecanismos de reacción para la conversión del dióxido de carbono (CO₂) en metanol sobre catalizadores de cobre:

La hidrogenación directa de dióxido de carbono (CO₂) para producir metanol se consideró primero en catalizadores de cobre (Cu) debido a su bajo costo y eficiencia en la síntesis del metanol. Sin embargo, tienen limitaciones como la formación de monóxido de carbono (CO) como subproducto y la sinterización de las partículas de cobre llevan a la desactivación del catalizador. Por ello, se están investigando nuevos sistemas catalíticos que incluyen diversos soportes y aditivos. Los soportes más comunes son óxidos metálicos como alúmina (Al₂O₃), óxido de sílice (SiO₂), óxido de circonio (ZrO₂), óxido de cerio (CeO) o óxido de zinc (ZnO) que modifican las propiedades de

los centros activos. El rendimiento del metanol está influenciado por la interacción entre el metal, el soporte y los promotores. Estos alteran los niveles de energía de los orbitales del metal, afectando así la eficiencia catalítica de la reacción.

Se han llevado a cabo numerosos estudios sobre el rendimiento de los catalizadores de cobre (Cu), explorando la influencia de la composición del soporte y del método de síntesis (Tabla 2), así como diversos aditivos promotores, (Tabla 3). En estas Tablas se presenta una comparación del rendimiento de diferentes sistemas catalíticos soportados utilizando cobre (Cu) como fase activa en la hidrogenación CO_2 para producir metanol. Los estudios se llevaron a cabo principalmente en un reactor tubular de acero inoxidable de lecho fijo, variando las condiciones de presión y temperatura, y se han registrado los límites de conversión y selectividad a metanol. Posteriormente, se ofrece una revisión detallada de los catalizadores basado en cobre (Cu), enfocándose en investigaciones recientes, resaltando la creciente importancia de la hidrogenación catalítica de CO_2 .

Tabla 2- Rendimiento comparativo de diferentes catalizadores de Cu en la hidrogenación de CO₂ para producir MeOH mediante el uso de diferentes soportes

Soporte de Catalizador	Conversión CO₂ (%)	Selectividad CH₃OH (%)	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Referencia
Al ₂ O ₃	50–70	50–65	180–300	1–360	(Cui et al., 2022)
CeO ₂	1–7	20–90	240–300	20	(Ouyang et al., 2017)
SiO ₂	5,2	79	190–250	30	(Yu et al., 2020)
ZnO	2–9	45–95	220–300	30	(Huang et al., 2019)
ZnO	1–14	1–60	150–300	1.0	(Diez-Ramirez et al., 2017)
ZnO/Al ₂ O ₃	5–35	5–70	200–400	20	(Dasireddy et al., 2019)
ZnO/Al ₂ O ₃	60–90	50–80	210–250	60	(Laudenschleger et al., 2020)
ZnO/CeO ₂	1–3,5	20–70	250	30	(Zhu et al., 2021)
ZrO ₂	1–5	68–75	220	30	(Wu et al., 2020)
ZnO/ZrO ₂	50–80	65–85	220	30	(Wang et al., 2019)
ZnO/ZrO ₂	19,6	50	280	50	(L'hospital, V et al., 2021)

Tabla 3-Rendimiento comparativo de diferentes catalizadores de Cu soportado en la hidrogenación de CO₂ para producir MeOH mediante el uso de diferentes promotores.

Promotor	Soporte de catalizador	Conversión CO₂ (%)	Selectividad CH₃OH (%)	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Referencia
CeO ₂	Al ₂ O ₃	16–23	59–94	220–280	40	(Li et al., 2019)
In ₂ O ₃	ZrO ₂	1–6	60–90	210–290	10–250	(Yao et al., 2019)
LaO _x	Silica SBA-15	45–85	45–81	220–280	30	(Chen et al., 2019)
MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO	Al ₂ O ₃	2–9	10–100	200–400	20	(Dasireddy et al., 2018)
Pd	SiO ₂	6,6–3,7	12–30	300	41	(Jiang et al., 2018)

6.2.1.1 Efecto de soporte en catalizadores basados en cobre (Cu)

Cui et al. (2022) destacaron la importancia del catalizador $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su interacción con el plasma. Las especies reactivas del plasma pueden regular las reacciones de la superficie del catalizador a través del mecanismo de Eley-Rideal (E-R), acelerando el proceso de hidrogenación y promoviendo la generación de intermediarios claves como formaldehído (HCHO), formiato (HCOO^-), metóxido (CH_3O^-) y monóxido de carbono (CO). Se obtuvo una conversión de dióxido de carbono (CO_2) del 9,8 % y una selectividad hacia el metanol del 47,5 %. Además, la presencia de agua influye significativamente en la síntesis de metanol, aumentando su selectividad del 47,5 % al 65,2 % al incrementar la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ de 0:1 a 1:1.

En el estudio de Ouyang et al. (2017) prepararon tres tipos de óxido de cerio (CeO_2) con diferentes nanoestructuras (nanobarras, nanocubos, nanopartículas) mediante un método de hidrólisis controlada y se prepararon catalizadores de Cu/CeO_2 , mediante impregnación con humedad incipiente (IMH). El catalizador Cu/CeO_2 soportado en nanobarras de óxido de cerio mostró la interacción más fuerte entre CuO y CeO_2 , una mayor dispersión de CuO y una actividad catalítica superior, logrando un rendimiento de metanol de 1,9 % a 240 °C y 2 MPa. La selectividad de metanol disminuyó con la temperatura, siendo del 89,5 % a 240 °C y del 19,8 % a 300 °C.

Los catalizadores Cu/SiO_2 también pueden ser altamente efectivos para la síntesis del metanol, especialmente cuando se preparan utilizando métodos específicos como la pirolisis por pulverización de llama (FSP). Yu et al. (2020), demostraron que los catalizadores Cu/SiO_2 preparados por FSP muestran una alta selectividad de metanol, alcanzando hasta un 79 % con una tasa de conversión de CO_2 del 5,2 %. Además, según resultados de DRIFTS in situ de alta presión, se observa que las especies de Cu^+ en la superficie del catalizador estabilizan los intermediarios de CO^* , lo que inhibe la desorción CO y facilita una mayor hidrogenación a metanol promoviendo la vía hidroeléctrica $\text{RWGS} + \text{CO-Hydro}$ (Figura 10).

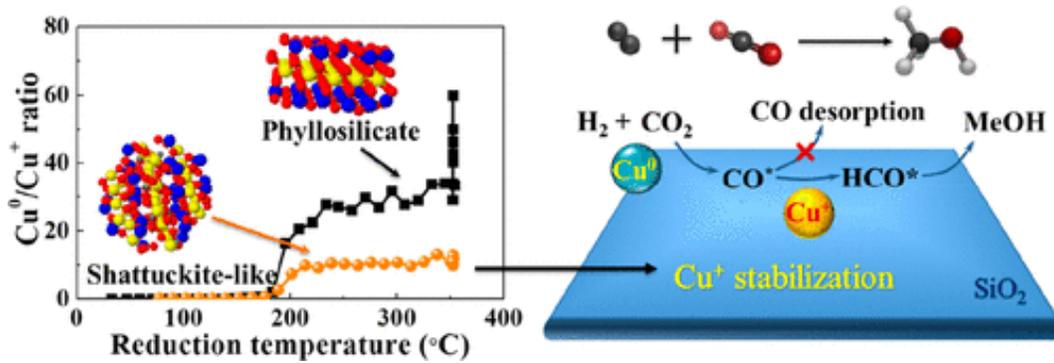


Figura 10- Síntesis de MeOH con catalizadores Cu/SiO₂

También se han explorado diversas estrategias para mejorar el rendimiento catalítico en los sistemas Cu/ZnO. Huang et al. (2019), se centraron en la modificación de la morfología de las nanopartículas de cobre (NP) en un modelo de catalizador de Cu/ZnO. Se realizaron diversas técnicas para analizar los efectos de la reducción CO en diferentes atmósferas. Se observó que la reducción de CO provocó la formación de NP de cobre afectando negativamente al rendimiento para la hidrogenación del dióxido de carbono. Díez-Ramírez et al. (2017), investigaron la influencia de las temperaturas de calcinación y reducción. Las mejores condiciones encontradas para la preparación del catalizador fueron la calcinación a 350 °C y la reducción a 200 °C. El catalizador Cu/ZnO mostró el mayor rendimiento de metanol a temperaturas bajas, donde la formación de CO es nula.

La reacción catalítica heterogénea entre el hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) para producir metanol tiene casi un siglo de historia. Durante más de 50 años, el catalizador industrial utilizado ha sido el Cu/ZnO-Al₂O₃ (CZA). Sin embargo, la naturaleza de las especies de zinc en las partículas metálicas de cobre (sitios de interfaz) ha sido objeto de debate. (Laudenschleger et al., 2020). En el estudio de Dasireddy y Likozar (2019), llevaron a cabo diferentes métodos de síntesis como: co-precipitación, co-precipitación ultrasónica, método de combustión/sol-gel y método estado sólido. Se descubrió que la adsorción y disociación de hidrógeno ocurren en los sitios de cobre (Cu), mientras que la adsorción del CO₂ tiene lugar en los sitios del óxido de zinc (ZnO). Esto promueve la formación de especies intermedias como el formaldehído (HCHO), que luego se hidrogena para formar metanol. Entre todas las técnicas de preparación, el método ultrasónico mejoró la dispersión de las partículas de cobre sin modificar la actividad reactiva intrínseca de CuO-ZnO, mostrando así una mayor conversión de CO₂ a bajas

temperaturas alcanzando un 13,4 % a 250 °C (Figura 11). A temperaturas más altas todas las conversiones fueron similares, lo que podría atribuirse a alcanzar la conversión termodinámica de equilibrio.

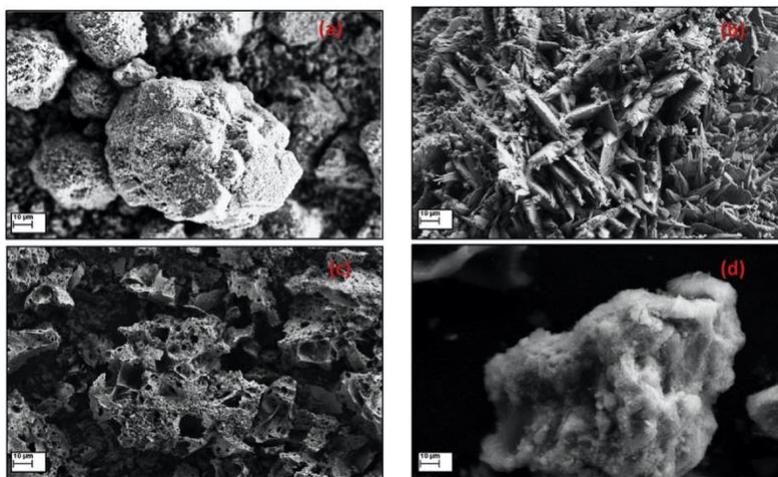


Figura 11-Imágenes SEM de catalizadores Cu/Zn/Al preparados por varios métodos (a) coprecipitación, (b) coprecipitación ultrasónica, (c) combustión sol-gel y (d) reacción de estado sólido. Fuente: Dasireddy y Likozar (2019).

En el estudio de Zhu et al. (2021), se compararon catalizadores de Cu/ZnO, Cu/CeO₂ y Cu/ZnO-CeO₂ preparados mediante pirólisis por pulverización a la llama (FSP). Se preparó una alta carga de cobre (40 % en peso) del catalizador Cu/ZnO-CeO₂ y se obtuvo una alta selectividad de metanol en comparación con el catalizador comercial Cu/ZnO. La Figura 12a muestra como la conversión del CO₂ y la selectividad del metanol varía en función del contenido del óxido de zinc (ZnO) en el soporte del catalizador. Las interacciones de cobre y el óxido de cerio (CeO₂) tienen un efecto inhibitorio sobre la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS). Esto se debe a dos razones: (1) alta cobertura de formiato de cobre (hay más sitios activos disponibles para la formación del metanol, lo que favorece la dirección de la reacción y reduce la probabilidad que se produzca la RWGS) y (2) alta tasa de hidrogenación del intermedio CO a metanol.

También, se ha propuesto el uso de óxido de circonio (ZrO₂) como material de soporte para la síntesis de metanol, debido a su mejor hidrofobicidad en comparación con la alúmina (Al₂O₃). Se han preparado catalizadores inversos de ZrO₂/Cu mediante un método de co-precipitación. En condiciones óptimas, el catalizador compuesto por 10 % de ZrO₂ y soportado sobre 90 % de Cu

(ZrO₂/Cu-0.1) mostró un mayor rendimiento en espacio-tiempo (STY) de metanol de 524 gMeOHkgcat⁻¹h⁻¹ a 220°C. La actividad del catalizador compuesto por 90 % de ZrO₂ soportado sobre 10 % de Cu (ZrO₂/Cu-0.9) es 3,3 veces menor, con un STY de 159gMeOHkgcat⁻¹h⁻¹. La Figura 12b muestra como la conversión del CO₂ y la selectividad del metanol varía en función del porcentaje del óxido circonio (ZrO₂) en los catalizadores ZrO₂/Cu (Wu et al., 2020).

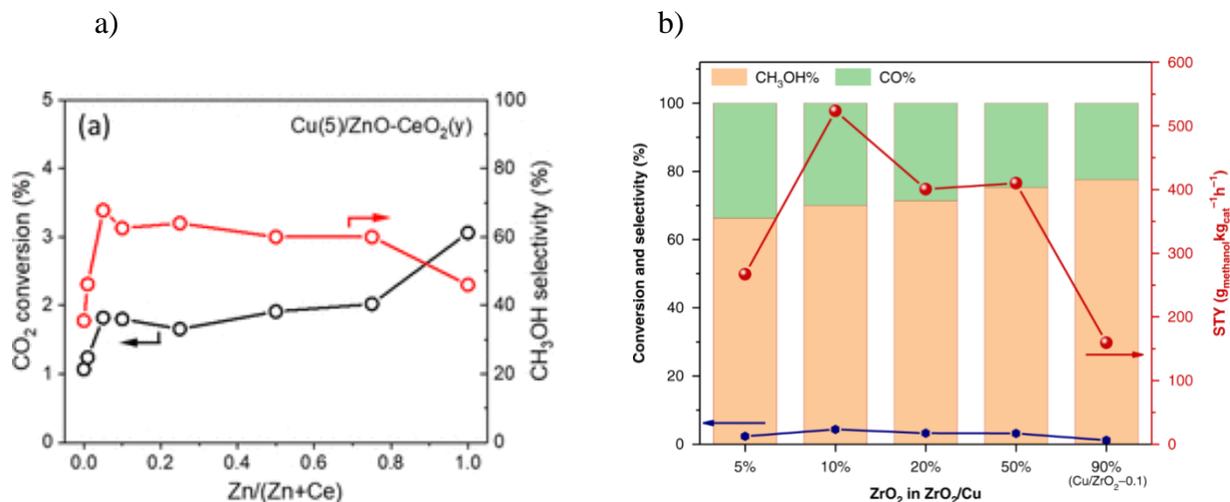


Figura 12- a) Conversión de CO₂ y selectividad de CH₃OH en función de la composición de soporte de los catalizadores Cu (5) /ZnO-CeO₂(y) y b) Conversión de CO₂ (línea de puntos azules), selectividad del metanol (barra naranja) en función del porcentaje de ZrO₂ en los catalizadores de ZrO₂/Cu.

Por último, la sinergia entre cobre (Cu), óxido de zinc (ZnO) y óxido de circonio (ZrO₂) es esencial para promover la conversión del CO₂ y la selectividad del metanol. La Figura 13 ilustra cómo varían la conversión de CO₂ y la selectividad de MeOH en función del tamaño de las partículas de ZnO. Se obtuvo una alta conversión de CO₂ (18,2 %) y una elevada selectividad hacia el metanol (80,2 %). Sin embargo, estos valores disminuyen a medida que aumenta el tamaño de las partículas de ZnO en el catalizador. Las partículas más grandes afectan negativamente la eficiencia del catalizador al reducir la superficie activa disponible para la reacción de hidrogenación de CO₂, lo que conduce a una menor conversión y selectividad hacia el metanol, (Wang et al., 2019). La relación Zn/Zr no es el único factor determinante para la actividad catalítica óptima en la hidrogenación, también se deben considerar la naturaleza y el estado de las especies de cobre, la homogeneidad de la muestra, el tamaño de las partículas de ZnO y el número de interacciones ZnO-ZrO₂. El catalizador CuO-ZnO-ZrO₂ mostró una buena conversión de dióxido de carbono

(19,6 %) y selectividad hacia el metanol (50 %), logrando una productividad de metanol de 725 gMeOH kgCata⁻¹ h⁻¹ a 280 °C, 50 bar, (L'hospital et al., 2021).

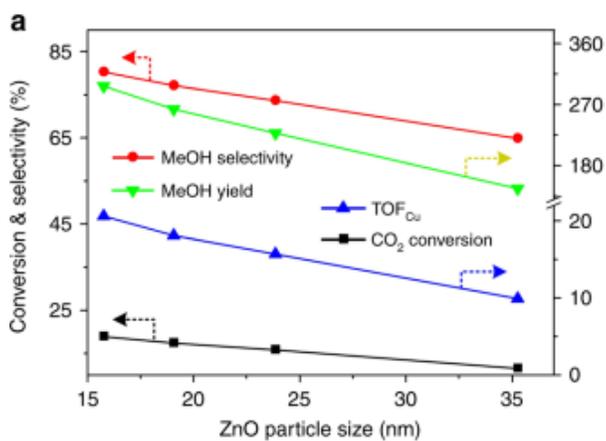


Figura 13- Conversión de CO₂ y selectividad de MeOH en función del tamaño de las partículas de ZnO.

6.2.1.2 Promotores en catalizadores basados en cobre (Cu)

Como se ha mencionado, la síntesis del metanol mediante la hidrogenación de CO₂ ha sido objeto de intensa investigación, pero enfrenta el desafío de desarrollar materiales catalíticos activos y selectivos, que permitan la reacción en condiciones más suaves y económicamente viables. La adición de aditivos como óxidos metálicos (CeO₂, In₂O₃, LaO_x, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO) y metales nobles (Pd) mejoran la dispersión del cobre (Cu), modifican las propiedades ácido-básico y redox, y aumentan el rendimiento y estabilidad catalítica.

En el estudio de Li et al. (2019), se prepararon soportes AlCeO con diferentes relaciones de peso de alúmina (Al₂O₃) y óxido de cerio (CeO₂) utilizando un proceso de sol-gel de auto-samblaje, seguido de una impregnación de humedad incipiente del cobre (Cu). El catalizador Cu/AlCeO-7 (70 % en peso de Al₂O₃ en el soporte de AlCeO) mostró la mayor superficie de cobre y alcanzó una conversión del 22 % a 553K, con una selectividad del metanol de hasta un 94 % a 473K. Yao et al. (2019), sintetizaron y estudiaron una serie de nanomateriales de óxidos de Cu-In-Zr-O mediante co-precipitación, los cuales presentaron una sinergia entre los sitios de activos del cobre (Cu) y alúmina (In₂O₃) defectuoso, en la Figura 14 se puede ver una representación química de esta sinergia. Este catalizador alcanzó una selectividad de metanol del 79,9 % y una conversión

del 1,48 % a 250 °C y 25bar. La sinergia entre los sitios de cobre y alúmina facilito la hidrogenación de CO₂ a través de la vía formiato-metoximetanol (HCOOCH₃).

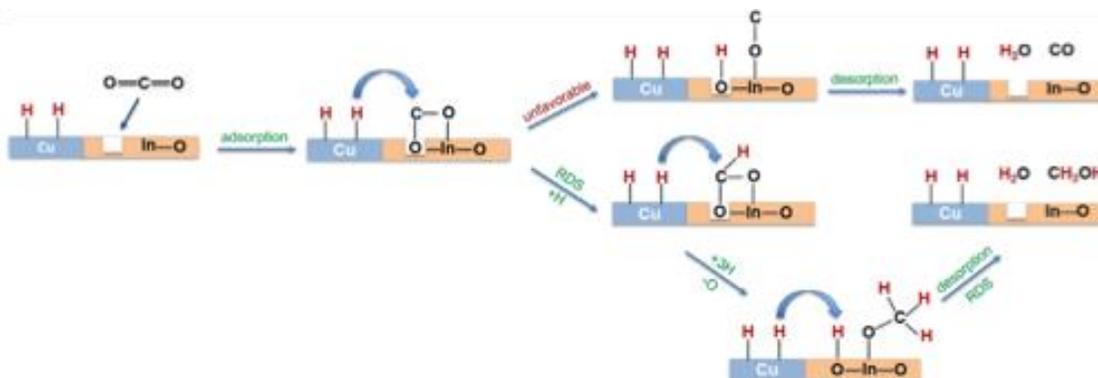


Figura 14- Representación química de la sinergia Cu-In₂O₃ para la síntesis de metanol. Fuente: Yao et al. (2019).

Un catalizador de cobre (Cu) soportado en sílice mesoporosa SBA-15 y modificado con lantano (La), da lugar a la formación de una interfaz Cu-LaO_x. Esta interfaz se genera mediante la interacción de nanopartículas de cobre altamente dispersas con especies de LaO_x incrustadas en la pared del poro de SBA-15. Este catalizador logra una alta selectividad de metanol del 81,2 %. Las especies de lantano (La) no solo mejoran la adsorción de CO₂, sino que también mejoran la dispersión de cobre, lo que resulta en la formación de sitios activos dispersos. Además, los estudios de DRIFTS in situ revelan que las especies *HCOO y *OCH₃ son los intermediarios claves durante la activación de la síntesis de CO₂ y metanol (Chen et al., 2019).

Se han preparado y caracterizado catalizadores heterogéneos de Cu/Al₂O₃ con óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO), óxido de estroncio (SrO) y óxido de bario (BaO) mediante el método de síntesis de co-precipitación. El rendimiento de hidrogenación de los catalizadores dependía tanto de la disponibilidad de los sitios de superficie de cobre como de la interacción entre los óxidos de cobre y metales. El uso de recursos de materias primas como MgO, puede incrementar el rendimiento de la catálisis bifuncional. Especialmente el catalizador Cu/Mg/Al (Dasireddy et al., 2018).

Por último, Jiang et al. (2018), examinaron catalizadores bimetálicos de PdCu con diferentes cargas metálicas para la síntesis de metanol. Se observó que Pd-Cu/SiO₂ con la carga metálica más baja produce 1,6 veces más metanol que el catalizador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃ en términos de rendimiento espacio temporal (STY) a 573K y 4,1MPa. Este resultado sugiere que el efecto bimetálico sigue siendo efectivo incluso con cargas metálicas bajas, lo que resulta en una mayor eficiencia del metanol. La Figura 15 muestra la conversión de CO₂ (A) y la selectividad (B) en función de las cargas totales en los catalizadores bimetálicos Pd-Cu y el catalizador comercial Cu-Zn (columna de patrón rojo).

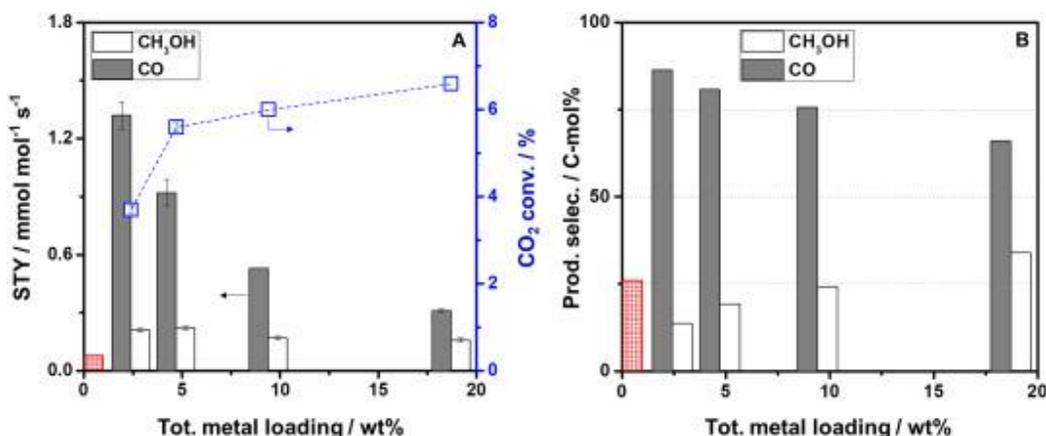


Figura 15- Conversión de CO₂ (A) y la selectividad (B) en función de las cargas totales en los catalizadores bimetálicos Pd-Cu y el catalizador comercial Cu-Zn (columna de patrón rojo)

6.2.2 Mecanismos de reacción para la conversión del dióxido de carbono (CO₂) en metanol sobre catalizadores de metales nobles

Aunque los catalizadores basados en cobre (Cu) han sido preferidos históricamente por su eficiencia en la hidrogenación de CO₂, recientemente ha surgido interés en los catalizadores de metales nobles. El intercambio de soporte-metal (SMSI) juega un papel crucial en su actividad y selectividad. A pesar de ser escasos y costosos, los catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt, Au, Ag) muestran una alta selectividad y actividad para la producción de metanol, incluso a bajas temperaturas tienen buena estabilidad. Se han realizado estudios para mejorar el rendimiento catalítico de estos sistemas, los estudios más relevantes se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4- Rendimiento comparativo de diferentes catalizadores soportados por metales nobles en la hidrogenación de CO₂ para producir MeOH

Metal noble	Promotor	Soporte de catalizador	Conversión CO₂ (%)	Selectividad CH₃OH (%)	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Referencia
Au ^{δ+}		In ₂ O ₃	2–14	70–100	225–300	50	(Rui et al., 2020)
Au ^{δ+}		In ₂ O ₃	5–13	60–100	250–300	50	(Rui et al., 2020)
Au		ZnO	-	49-70	240-300	5-50	(Hartadi et al, 2016)
Au		ZrO ₂	4–6	48–75	240	40	(Sagar et al., 2022)
Au		In ₂ O ₃ -ZrO ₂	2–15	65–100	200–300	50	(Lu et al., 2020)
Au		ZnO-ZrO ₂	4.5–6	82–95	320	55	(Han et al., 2021)
Pd	Al	ZnO	2–14	15–70	250	30	(Song et al., 2020)
Pd		CeO ₂	2–18	4–100	200–280	10–250	(Jiang et al., 2020)
Pd		CeO ₂	2–10	40–78	200–260	50	(Khobragade et al., 2021)
Pd		In ₂ O ₃	10	72	295	30	(Cai et al., 2020)
Pd		In ₂ O ₃ /SBA-15	13	83	260	50	(Jiang et al., 2020)
Pd		SiO ₂	-	64–71	200	30	(Alharthi et al., 2022)
Pd	Ga ₂ O ₃	SiO ₂	10	17–65	220–250	30	(Collins.E et al., 2021)

Los catalizadores a base de paladio (Pd) son utilizados en la síntesis de metanol debido a su estabilidad y resistencia a la aglomeración. El paladio (Pd) facilita la disociación y adsorción del hidrógeno garantizando un suministro de especies de hidrogeno para la hidrogenación de CO₂. Se han utilizado diversos tipos de soportes como óxidos (ZnO, CeO₂, In₂O₃, SiO₂) y sílice mesoporosa (SBA-15).

El catalizador Pd/ZnO dopado con aluminio (Al) ha demostrado ser crucial para la formación de metanol. Cuando la cantidad de aluminio dopado está dentro de un rango específico, se observa un aumento en la capacidad de adsorción de CO₂, facilitando así la activación de CO₂ y mejorando el proceso de hidrogenación. Sin embargo, un exceso de dopaje de Al conduce a la aparición de espinelas de ZnAl₂O₄ y Al₂O₃ amorfo, lo que disminuye la capacidad de adsorción del CO₂ y, por tanto, una reducción en el rendimiento del metanol (Song et al., 2020).

Para mejorar la adsorción y activación de CO₂, se ha empleado el dióxido de cerio (CeO₂) como soporte para los catalizadores basado en paladio. Jiang et al. (2020), prepararon diferentes formas y facetas cristalinas de CeO₂ para comprender la influencia de los catalizadores de Pd/CeO₂ en la reducción de CO₂ a metanol. La presencia de paladio facilitó la formación de vacantes de oxígeno, al proporcionar átomos de hidrogeno disociados, lo que promueve la eliminación de oxígeno de la superficie del soporte. La formación del metanol se debe a la vía de formiato (HCOO*) a través de la separación del enlace C-O en H₂COOH* Khobragade et al. (2021), sintetizaron catalizadores Pd/CeO₂ con diferentes morfologías a 50 bar y un rango de temperatura de 200-260 °C. La morfología poliédrica (Pd/CeO₂-NPH) mostró una mayor superficie específica, lo que contribuyó a la formación de más vacantes de oxígeno y un mayor grado de movilidad superficial del oxígeno. Estas características promovieron una mayor actividad catalítica y selectividad (67-77 %) en la producción del metanol. En la Figura 16, se observa la morfología del catalizador Pd/CeO₂.

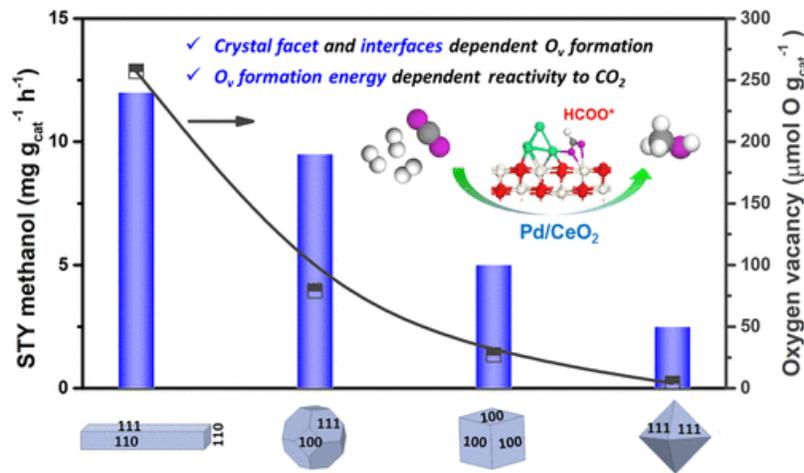


Figura 16- Morfología del catalizador Pd/CeO₂. Fuente: Jiang et al. (2020)

La investigación sobre catalizadores de óxido de indio (In₂O₃) ha mostrado resultados prometedores, principalmente debido a las propiedades ajustables de la alúmina y su interacción con metales como el paladio. En el estudio de Cai et al. (2020), se demuestra que la morfología de la alúmina puede influir en el rendimiento catalítico. Utilizando nanotubos huecos de In₂O₃ como soporte, los catalizadores de paladio mostraron un rendimiento mayor en comparación con otras morfologías. Este aumento en el rendimiento se debe a la mejora en las propiedades electrónicas del paladio y la fuerte interacción metal-soporte (SMSI) entre Pd y In₂O₃, lo que resulta en una conversión de CO₂ del 10,5 %, una selectividad al metanol del 72,4 % y un rendimiento espacio-tiempo de metanol de 0,53 gMeOH·h⁻¹g_{cat}⁻¹ durante 100 horas de operación a 3MPa y 295 °C.

Además, se han investigado los tamices moleculares mesoporosos uniformes como SBA-15. Este actúa como portador, proporcionando una gran superficie para dispersar los componentes activos. Los resultados mostraron que los catalizadores Pd/In₂O₃/SBA-15 obtuvieron una selectividad de metanol de 83,9 % y una conversión del CO₂ de 12,6 %. Este alto rendimiento se debe al efecto sinérgico entre la disociación del H₂ en las especies de paladio (Pd) y la activación del CO₂ en la alúmina (In₂O₃) (Jiang et al., 2020).

Collins et al. (2021), investigaron una serie de catalizadores de paladio (Pd) soportados en sílice y cargados con diferentes cantidades de galio (Ga). La caracterización de estos catalizadores reveló la formación de nanopartículas bimetalicas de paladio de galio (Pd₂Ga) parcialmente recubiertas por una capa delgada de óxido de galio (Ga₂O₃) en la superficie de la sílice. El papel fundamental

del paladio de galio (Pd_2Ga) es separar y proporcionar hidrógeno atómico a los sitios activos del óxido de galio (Ga_2O_3). Por lo tanto, el CO_2 se hidrogena en las capas delgadas del Ga_2O_3 para formar grupos metoxi, los cuales son transformados en metanol mediante la liberación de hidrógeno de las nanopartículas de Pd-Ga.

Los catalizadores basados en oro (Au) soportados en diferentes materiales como: ZnO , ZrO_2 , ZnO/ZrO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, etc, han demostrado una alta actividad catalítica para la formación de metanol. La actividad y selectividad del producto están influenciados por el soporte y el tamaño de las partículas de oro. Según Hartadi et al. (2016), las nanopartículas de oro (Au) soportadas por ZnO son más selectivas que en los catalizadores Au/ZrO_2 , Au/TiO_2 y $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$. Se ha investigado que la formación de metanol a presiones entre 5-50 bar a 240°C , muestran velocidades de reacción similares de formación de metanol y mayor selectividad en comparación con el catalizador comercial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. La presencia de CO , producido por la hidrogenación del CO_2 mediante la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS), tiene poco impacto en la formación de metanol a bajas concentraciones (1 %), pero a concentraciones más altas disminuyen la tasa de formación de metanol.

Sagar et al. (2022), destacan el uso de nanopartículas de oro (Au) soportadas en óxido de circonio (ZrO_2) para mejorar las propiedades ácidas/básicas superficiales y así lograr un alto rendimiento del metanol. Se sintetizaron catalizadores de ZrO_2 mediante precipitación de deposición (DP) demostraron una mayor eficiencia en la hidrogenación del CO_2 a metanol en comparación con los catalizadores sintetizados por el método de impregnación (IMP). Estos catalizadores DP mostraron menos bloqueos de poros, conservando así su área de superficie específica y facilitando la rápida hidrogenación de especies intermedias a metanol. Además, la presencia de pequeñas nanopartículas de Au en los catalizadores DP permitieron una mayor absorción del dióxido de carbono (CO_2) y una menor formación de coque, lo que contribuyó a una mejor producción de metanol.

Por último, se investigaron catalizadores de oro (Au) soportados por $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. La excelente dispersión de las nanopartículas (Au) y el estado de solución sólida del $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mostraron eficiencia para la producción del metanol. En condiciones de reacción de 573 K y 5MPa logra una

conversión de 14,8 % con una selectividad de metanol del 70,1 % (Lu et al., 2020). Por otro lado, se desarrollaron catalizadores de solución sólida de ZnO-ZrO₂ con una estructura mesoporosa mediante el método de autoensamblaje inducido por evaporación (EISA). Este catalizador con un 20 % de carga alcanzó una formación de metanol de 22,1 mmol·h⁻¹·gcat⁻¹ a 320°C y 5,5 MPa (Han et al., 2021).

6.2.3 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO₂) en metanol sobre catalizadores bimetálicos.

En las últimas décadas, se han utilizado diversos sistemas catalíticos bimetálicos. Estos sistemas se destacan por sus propiedades únicas en términos de estructura, química y electrónica, así como los efectos sinérgicos que ofrecen en comparación con catalizadores mono-metálicos. Se han realizado avances significativos en el desarrollo de estos catalizadores, que incluyen combinaciones con níquel (Ni), cobre (Cu), paladio (Pd), galio (Ga) y zinc (Zn). Estos avances se centran en estrategias para mejorar la actividad catalítica, como el control de la especie activa, el tamaño de las nanopartículas y el soporte del catalizador. los estudios más relevantes se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5-Rendimiento comparativo de diferentes catalizadores bimetálicos en la hidrogenación de CO₂ para producir MeOH.

Metal	Soporte de catalizador	Conversión CO₂ (%)	Selectividad CH₃OH (%)	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Referencia
Cu/Pd	SiO ₂	2–32	1–4	220–360	40	(Qiu et al., 2021)
Cu/Zn	UiO-66 (Zr) MOF	12–22	28–54	220–300	30	(Yu et al., 2022)
Cu/ZnO	Al ₂ O ₃	5–11	64–87	220–260	30	(Qi et al., 2021)
Pd/Cu	SiO ₂	3–7	12–40	300	40	(Jiang et al., 2019)
Pd/Cu	CeO ₂	2–17	24–84	190–270	30	(Choi et al., 2017)
Pd/Zn	CeO ₂	8–17	65–98	220–270	20	(Ojelade et al., 2019)
Ni/In	SiO ₂ -SBA-15	1–17	1–90	300	5–50	(Cherevotan et al., 2021)

Los compuestos intermetálicos (IMC), han despertado un interés especial debido a su mayor actividad en la síntesis del metanol, específicamente, los sistemas Cu/Ni, Cu/ZnO, Pd/Cu, Pd/Zn, Pd/In, y Ni/In. La síntesis de IMC se realiza mediante métodos como la impregnación de humedad incipiente y la descomposición reducción-térmica, utilizando diversos soportes como alúmina (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_2), óxido de cerio (CeO_2), óxido de circonio (ZrO_2), SiO_2 -SBA-15, entre otros.

Los estudios realizados por Jiang et al. (2019), destacan la importancia de los catalizadores bimetálicos Pd-Cu soportados en óxido de sílice (SiO_2). La adición de una pequeña cantidad de paladio (Pd) al cobre duplica la tasa de formación de metanol ($0,36 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), aunque una carga excesiva puede reducir su eficiencia. En contraste, Qiu et al. (2021), en su estudio descubrieron que las actividades catalíticas son similares entre Cu/SiO_2 y Cu-Pd/SiO_2 , esto sugiere que la distribución y la interacción de los sitios activos son fundamentales para la actividad catalítica, independientemente de la presencia de paladio (Pd).

En el estudio de Yu et al. (2022), destacan la importancia de los catalizadores Cu-Zn encapsulados por marco metálicos basados en UIO-66 (Zr). Estos catalizadores, preparados mediante el método de deposición-precipitación, demostraron una buena actividad catalítica alzando un rendimiento de metanol de 9,1 % a 240 °C y 3 MPa. Por otro lado, Qi et al. (2021), diseñaron el catalizador $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ utilizando plantilla MOF ($\text{Cu-ZnOMOF}_c\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este mostró una selectividad del metanol del 86,9 %, una conversión de CO_2 del 9,1 % a 240 °C y 3 MPa, superando el catalizador convencional $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Los MOF actúan como plantillas para sintetizar materiales catalíticos, proporcionando una estructura porosa y estable que facilita la dispersión controlada de los componentes activos del catalizador y mejora su rendimiento.

Los estudios realizados por Choi et al. (2017) y Ojelade et al. (2019), muestran catalizadores bimetálicos Pd-Cu y Pd-Zn soportados en óxido de cerio (CeO_2). Choi et al. (2017), sintetizaron los catalizadores Cu/CeO_2 y Pd-Cu/CeO_2 . Los catalizadores Cu/CeO_2 promovidos por paladio (Pd) mostraron una mayor productividad de metanol en comparación con los catalizadores Cu/CeO_2 solos. Esta mejora se debe al aumento en la reactividad de los sitios activos del cobre. Ojelade et al. (2019), sugirieron el mecanismo de hidrogenación mediante los intermedios de especie de

formaldehído (CH_2O^*) y ácido fórmico (HCOOH^*), centrándose en la optimización de la composición de los catalizadores Pd-Zn/CeO₂. Con este catalizador se logró una alta conversión de dióxido de carbono (CO₂) del 14 % y una selectividad hacia el metanol del 95 %.

Un cambio notable en la selectividad del metanol se observó al comparar el catalizador Ni₇In₃/SBA-15 con níquel (Ni) puro. Mientras que el indio (In) puro producía principalmente metano, el catalizador Ni₇In₃/SBA-15 mostró una selectividad superior hacia el metanol, debido a los cambios estructurales inducidos por la aleación de Ni con In. En la Figura 17a se muestra el mecanismo de formación del metano y metanol a partir de CO₂ con dos catalizadores. A una temperatura de 573K, una presión de 50 bar y una velocidad espacial de 4,7h⁻¹ WHSV, el catalizador logró una conversión de aproximadamente el 17 % de CO₂, con una selectividad de aproximadamente el 86 % para el metanol y el 14 % para CO. Como se muestra en la Figura 17b, la conversión de CO₂ aumenta del 0 % a presión ambiental a más del 16 % a 20 bar. Un aumento adicional de la presión de 20 a 50 bar produce un incremento de menos del 2 % en la conversión de CO₂. La selectividad del metanol obtuvo una tendencia similar, aumentando del 0 % a presión ambiente al 75 % de metanol a 20 bar. Entre 20 y 50 bar, se logró un incremento relativamente menor del 13 % en la selectividad del metanol (Cherevotan et al., 2021).

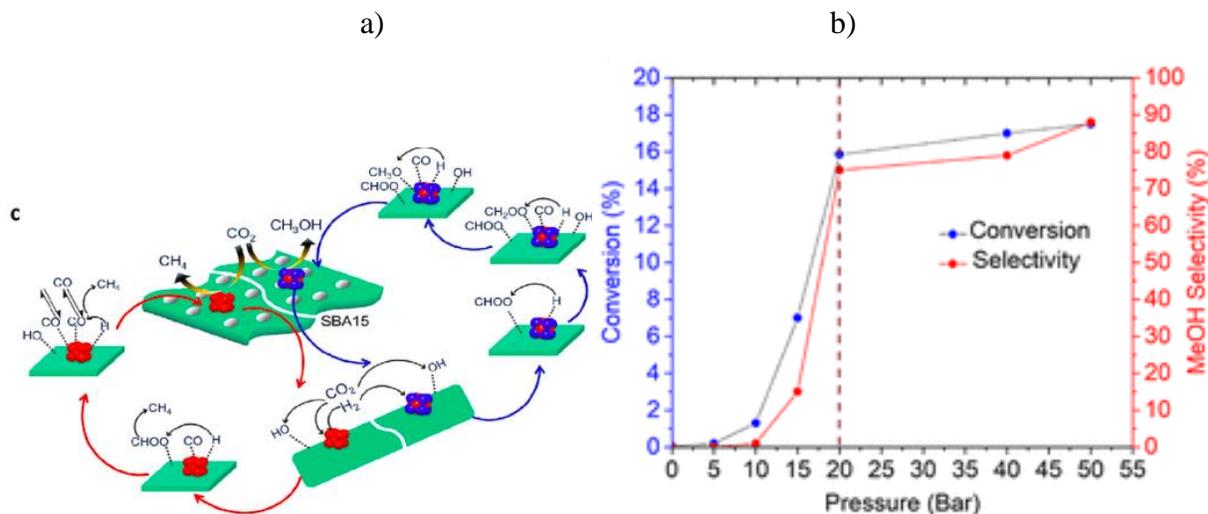


Figura 17-a) Mecanismo esquemático para la formación de metano a partir de CO₂ sobre Ni/SBA-15 y la formación de metanol a partir de CO₂ sobre catalizadores Ni₃In/SBA-15 y b) Conversión de CO₂ y selectividad de Ni₇In₃/SBA-15. Fuente: Cherevotan et al. (2021).

6.2.4 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO₂) en metanol sobre catalizadores óxido metálico.

El óxido de indio (In₂O₃) es un candidato clave debido a las vacantes de oxígeno superficiales que desempeñan un papel crucial en la mejora de la selectividad y actividad para la producción de metanol. En comparación con otros catalizadores como Cu, Ni, Pt y Pd, el In₂O₃ muestra una selectividad superior hacia el metanol. Se han logrado modular la estructura del In₂O₃ y usarlo como soporte para otros metales, mejorando así las propiedades de adsorción y activación de los gases reactivos (Ye et al., 2013).

Los resultados demuestran que la hidrogenación de CO₂ a ácido fórmico (HCOO) es favorable tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético. El paso para la hidrogenación de HCOO a H₂CO es ligeramente endotérmico con una barrera de 0,5eV. Posteriormente, la hidrogenación de H₂CO a CH₃O es más favorable que la protonación a H₂OH para la formación de metanol. Los hallazgos demuestran que el vacante oxígeno en la superficie del In₂O₃ (110) ayuda a la activación e hidrogenación del CO₂ y, además, estabiliza los intermediarios claves involucrados en la formación de metanol. Además, la formación de metanol repone los sitios vacantes de oxígeno, mientras que el H₂ ayuda a generar vacantes, en la Figura 18 se muestra el papel de las vacantes en la superficie de un catalizador In₂O₃ En la hidrogenación de CO₂ a metanol.

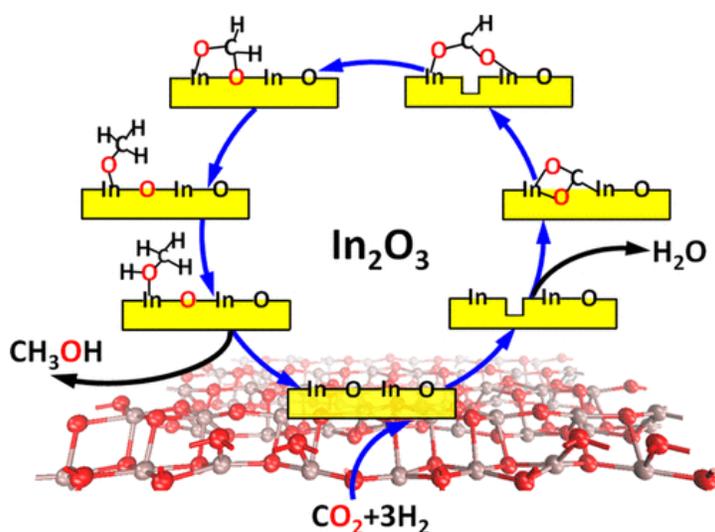


Figura 18- El papel de las vacantes en la superficie de un catalizador In₂O₃ en la hidrogenación de CO₂ a CH₃OH. Fuente: (Ye et al., 2013).

6.3 Aplicaciones industriales

En este apartado, se destacan los avances industriales en la síntesis de metanol a partir del CO₂ a nivel de planta piloto, los cuales se clasifican principalmente en la hidrogenación directa de dióxido de carbono (CO₂) a metanol y en el proceso de dos etapas de la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS) + hidrogenación de gas de síntesis.

6.3.2 Hidrogenación directa del dióxido de carbono (CO₂) a metanol

En la década de 1990, **el proceso de Lurgi**, lidero los primeros estudios sobre la síntesis de metanol a partir del dióxido de carbono (CO₂), quien en 1994 dio a conocer “la primera demostración mundial de la conversión del gas de efecto invernadero CO₂ en metanol como un producto útil”. Este avance se fundamentó en un catalizador innovador de óxido de cobre y zinc (Cu/ZnO/Al₂O₃) desarrollado por Süd-Chemie (ahora Clariant), diseñado para tener una vida útil económica similar a la de los catalizadores comerciales utilizados en CO. Esta tecnología era muy atractiva para productores que tenían acceso a dióxido de carbono puro e hidrogeno, como los fabricantes de éter de butilo metil terciario. Esto hacía que el proceso fuera igual de rentable que los métodos tradicionales (Wernicke et al., 2014).

La alta actividad de los catalizadores para la conversión de CO₂ a metanol permite altos rendimientos de producción específica (SYT). Sin embargo, la conversión termodinámica limitada, afecta el uso de carbono e hidrogeno en el gas de síntesis, obteniendo una eficiencia ligeramente inferior en comparación con síntesis de metanol basada en monóxido de carbono (CO). Para abordar este desafío, Lurgi desarrolló un concepto innovador para la síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono (CO₂) e hidrogeno (H₂). Este enfoque mitiga los inconvenientes de la baja conversión termodinámica al dividir el sistema de reacción en dos unidades separadas: la conversión del gas de síntesis y dióxido de carbono (RWGS) y la síntesis de metanol (ver Figura 19).

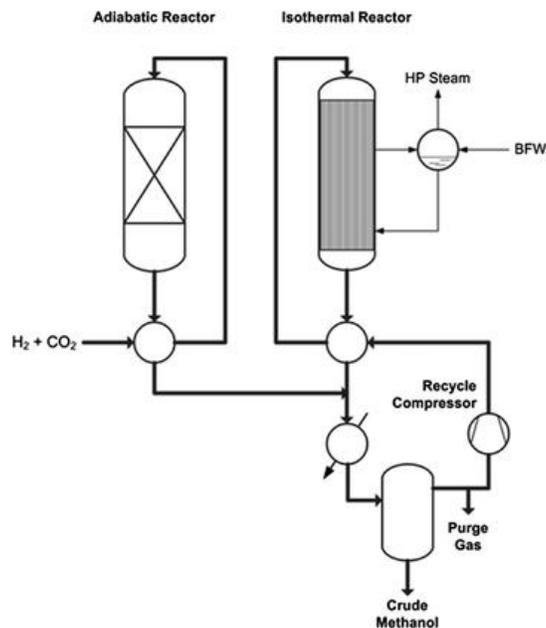


Figura 19- Síntesis de Metanol a partir de CO_2 y H_2 . Proceso Lurgi. Fuente: (Wernicke et al., 2014)

En este proceso, para la síntesis de metanol a partir de CO_2 y H_2 , se emplea un prerreactor de lecho fijo donde el metanol en fase gaseosa (MUG) es introducido en una sola vez, sin ser reciclado en el sistema principal de reacción. Durante este proceso, se asegura que el catalizador no se sobrecaliente, manteniendo un ligero aumento de temperatura dado que el efecto exotérmico es ligeramente mayor que el efecto endotérmico. El MUG posteriormente se envía a un reactor de metanol convencional enfriado con agua. Este sistema de refrigeración es esencial para manejar la reacción exotérmica que ocurre durante el reciclaje. Además, este sistema requiere aproximadamente el 80 % menos del volumen, lo que resulta en una reducción del tamaño de la tubería y el equipo dentro del sistema.

Ambos tipos de reactores utilizan un catalizador compuesto principalmente por CuO (67,4 %), ZnO (21,4 %) y Al_2O_3 (11,1 %). El reactor adiabático opera a 80 bar y 240-280 °C con 200 kg de catalizador, mientras que el reactor tubular isotérmico trabaja aproximadamente a 78 bar y 270 °C con 800 kg de catalizador. La velocidad de alimentación del gas de síntesis alcanza 11.000 $\text{Nm}^3/\text{m}^3\text{h}$ de catalizador. El reactor isotérmico se alimenta a una velocidad de 12.000 $\text{Nm}^3/\text{m}^3\text{h}$. Después del enfriamiento, se obtiene vapor a una presión de 48 bar. A partir de este proceso, se genera una mezcla de productos que contiene un 63,9 % en peso de metanol en agua.

Otro proceso a escala piloto operado por Mitsui Chemicals para la conversión de CO₂ en metanol es el **proceso de Mitsui**. Este proceso catalítico de Mitsui se basa en la tecnología de Carbon Recycling International (CRI) y en la transformación de gases de efecto invernadero en recursos químicos (GTR). La planta piloto se puso en funcionamiento en marzo de 2009 con una capacidad de 100t/año de metanol. El catalizador utilizado en este proceso es un catalizador de cobre (Cu), zinc (Zn), aluminio (Al), circonio (Zr) y silicio (Si) desarrollado por RITE (Instituto de Investigación de Tecnología Innovadora para la Tierra). RITE desarrolló varios catalizadores basados en cobre que mostraron una alta capacidad para catalizar la reacción de síntesis de metano. Estos catalizadores fueron probados en la primera planta piloto construida en 1996, capaz de producir 50 kg de metanol por día. El hidrogeno suministrado a la planta proviene de gases de desecho de una fabricación de etileno (Matsushita et al., 2013).

En este proceso, Figura 20, el hidrogeno y el dióxido de carbono se someten a procesos de purificación en los depósitos de CO₂ (1) y de hidrogeno (2), respectivamente, para eliminar impurezas y asegurar la calidad de los gases antes de la reacción. Después de la purificación, el hidrógeno y el dióxido de carbono se mezclan, esta mezcla es crucial para asegurar una conversión optima en la síntesis de metanol. La mezcla de gases se presuriza a una presión adecuada utilizando un compresor de refuerzo (3), posteriormente, se calienta a la temperatura necesaria en el calentador (4). La mezcla de gases preparada se introduce en el sistema de reacción y se dirige al reactor (5), donde se lleva a cabo la reacción de síntesis de metanol. Después de la reacción, la mezcla de gases resultante se enfría a temperatura ambiente o inferior en el condensador (6). La mezcla enfriada se dirige a los separadores de gas-líquido, donde se separa el metanol y el agua de los gases residuales y otros subproductos. La mayor parte de la mezcla gaseosa se recirculada al reactor (5) con el compresor de circulación (9) (Matsushita et al., 2013). Un catalizador compuesto por CuO (45,2 %), ZnO (27,1 %), Al₂O₃ (4,5 %), ZrO₂: (22,6 %) y SiO₂ (0,6 %), cuyo reactor opera a 5MPa y 250 °C a una velocidad de alimentación (GHSV) de 10.000 hr⁻¹, obtiene una conversión de CO₂ del 80 % y una producción de metanol de 16 mol-metanol/L-Cat/hr.

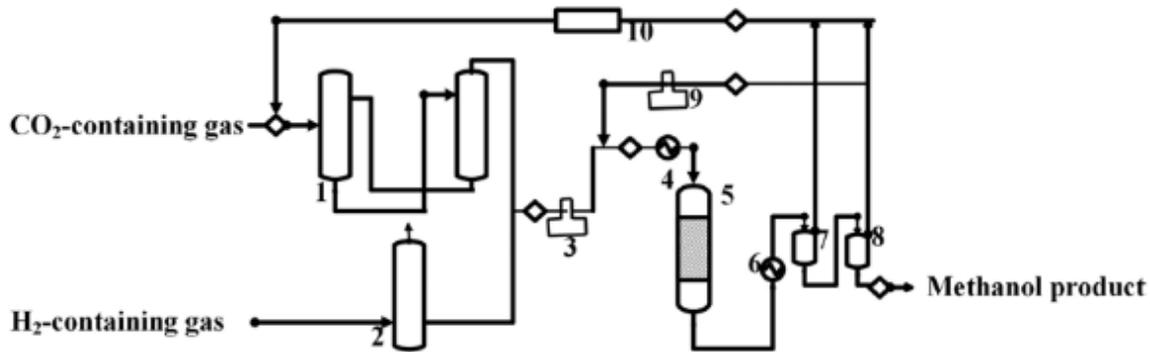


Figura 20- Síntesis de Metanol a partir de CO_2 y H_2 . Proceso Mitsui. Fuente: Matsushita et al. (2013)

Por último, la empresa **Carbon Recycling International (CRI)**, se ha destacado como pionera a nivel global en la producción de metanol renovable a escala industrial, siendo la primera empresa en lograr este hito hace más de una década. Además, ha liderado múltiples proyectos de metanol renovable, cada uno con una capacidad superior a las 100.000 toneladas por año. La empresa está activamente comprometida en diversos continentes, incluyendo América del Norte y del Sur, Europa, África, Asia y Australasia, trabajando en la implementación de nuevos proyectos de metanol verde. Estas iniciativas integran fuentes de emisiones industriales, consumidores de metanol, desarrolladores de proyectos de hidrógeno y energía renovable, contratistas de ingeniería e inversores sostenibles (Global Leader In Carbon Capture And Utilization & Emethanol, 2024).

Desde 2006, CRI ha obtenido una verdadera ventaja en operaciones, ingeniería y ejecución de proyectos. Su proceso se ha consolidado como técnica madura después de más de una década abordando los desafíos de la captura y conversión de emisiones. CRI ha llevado a cabo proyectos innovadores a escala comercial, destacándose especialmente en la implementación de las plantas de conversión de CO_2 a metanol más grandes y eficientes del mundo.

- En 2012, CRI inauguró la **planta George Olah** en Svartsengi, Islandia, marcando un hito como la primera instalación de e-metanol del mundo. Con una capacidad nominal de 4.000 toneladas por año, esta planta utiliza energía geotérmica para la producción sostenible de metanol.
- En 2022, CRI estableció otro récord con la **planta de Shunli** en China, la cual es la planta de conversión de CO_2 a metanol más grande del mundo. Con una capacidad anual de 110.000 toneladas de metanol sostenible, la planta captura 160.000 toneladas de emisiones

de dióxido de carbono anualmente. Esta iniciativa contribuye significativamente a la reducción de emisiones en la producción de acero y combustible.

- En 2023, CRI puso en marcha la **planta Velero** en China, otra importante instalación que recicla 150.000 toneladas de dióxido de carbono al año utilizando la tecnología de CO₂ a metanol. Con una capacidad de producción anual de 100.000 toneladas de metanol sostenible, esta planta juega un papel crucial en la producción de olefinas y otros derivados químicos. Es reconocida como la segunda planta de conversión de CO₂ a metanol más grande y eficiente del mundo.

En la Figura 21, se muestran fotografías de estas tres plantas mencionadas anteriormente, puestas en marcha por la empresa Carbon Recycling International, para la producción de metanol verde.

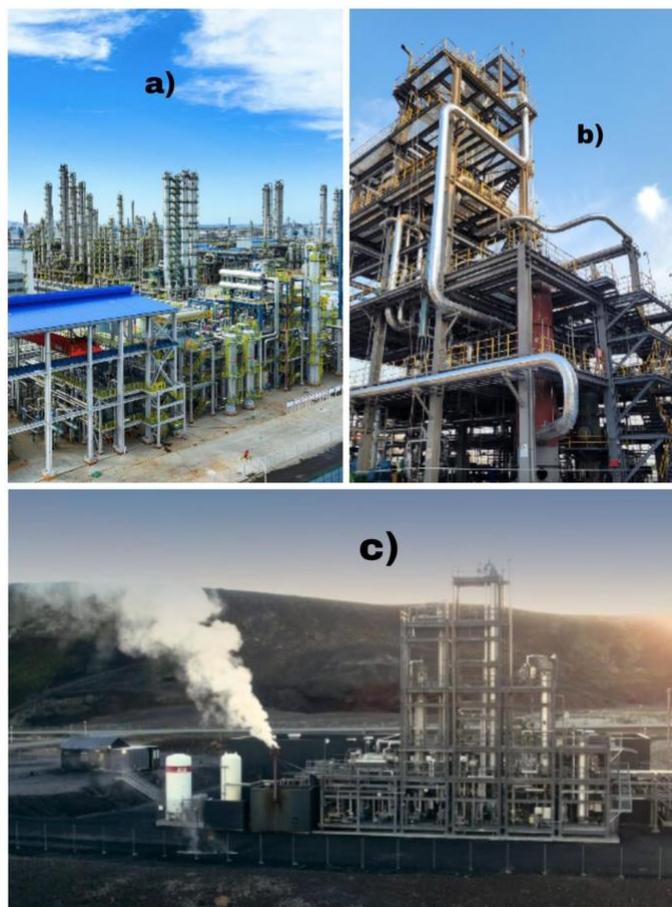


Figura 21- Plantas piloto.CRI. a) planta George Olah, b) planta de Shunli y c) planta Velero. Fuente: (Global Leader In Carbon Capture And Utilization & Emethanol, 2024).

Otro proyecto de interés fue **el proyecto MefCO₂**, financiado dentro del Programa Marco Horizonte 2020 de la UE y operativo entre 2014 y 2019, utilizó la tecnología de Emisiones a Líquidos (ETL) de CRI para producir metanol a partir de emisiones de CO₂ provenientes de una planta de energía térmica, además de hidrógeno generado mediante electrólisis. El objetivo principal fue aprovechar el CO₂, un gas de efecto invernadero, y el hidrógeno producido a partir de excedentes de energía eléctrica habitualmente emitidos, para la producción de metanol (Global Leader In Carbon Capture And Utilization & Emethanol, 2024).

El proyecto demostró la adaptabilidad de la tecnología de ETL, buscando mitigar las emisiones de CO₂ y aumentar la penetración de energías renovables mediante la reducción de las emisiones de CO₂ y promover una mayor integración del consumo de electricidad renovable. Tras la entrega e integración con los subsistemas en la central térmica de RWE Niederaussem, la unidad de producción de CO₂ a metanol de escala intermedia comenzó a operar a principios de mayo de 2019. Durante su funcionamiento, el sistema demostró su capacidad para operar eficazmente con suministros de electricidad provenientes de fuentes eólicas y solares, así como con diversas fuentes de CO₂.

La producción alcanzó 1t/día de metanol, que se destinó a una instalación de tratamiento de aguas residuales al concluir el proyecto, destacando así el éxito y la viabilidad de la tecnología ETL de CRI en aplicaciones industriales reales y sostenibles.

6.3.2 RWGS + hidrogenación de gas de síntesis

Además de la hidrogenación directa de dióxido de carbono (CO₂), se ha adoptado un proceso alternativo de dos etapas que incluyen la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS), seguida de la hidrogenación del gas de síntesis. Este enfoque suele resultar en rendimientos más altos de metanol en comparación con la hidrogenación directa de CO₂, principalmente debido a la eliminación in situ del agua y al cambio facilitado del equilibrio de reacción. La reacción RWGS se lleva a cabo a temperaturas más altas, alrededor de 480 °C, lo que beneficia la conversión de dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) y vapor de agua. El proceso requiere dos catalizadores diferentes y reactores separados: un reactor RWGS y un

reactor de síntesis de metanol. En el reactor RWGS, el CO_2 se convierte inicialmente en CO y vapor de agua. Después de eliminar el vapor de agua, el CO concentrado, junto con cualquier CO_2 y H_2 restantes, se alimenta al reactor de síntesis de metanol.

El **proceso CAMERE** del Instituto Coreano de Ciencia y Tecnología (KIST) ha construido una planta piloto para sintetizar metanol a partir de CO_2 utilizando el proceso de CAMERE. La capacidad de producción de la planta piloto es de 100 kgMeOH/día, utilizando CO_2 emitido por una planta de energía. En el reactor RWGS una parte del CO_2 se convierte en CO y H_2O mediante la reacción RWGS. El catalizador aplicado en el reactor RWGS es ZnAl_2O_4 . Tras la eliminación del H_2O , las mezclas concentradas de CO , CO_2 y H_2 se alimentan al reactor de síntesis de metanol. El catalizador en este reactor es $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$, (Figura 22). La combinación de la reacción RWGS y la síntesis de metanol, produce metanol con un rendimiento superior al 66 %. Esto representa más del doble del rendimiento de metanol que se puede lograr mediante un proceso de hidrogenación directa del CO_2 en una sola etapa, debido a la eliminación intermedia del agua y el desplazamiento del equilibrio hacia la producción de metanol (Zhong et al., 2020).

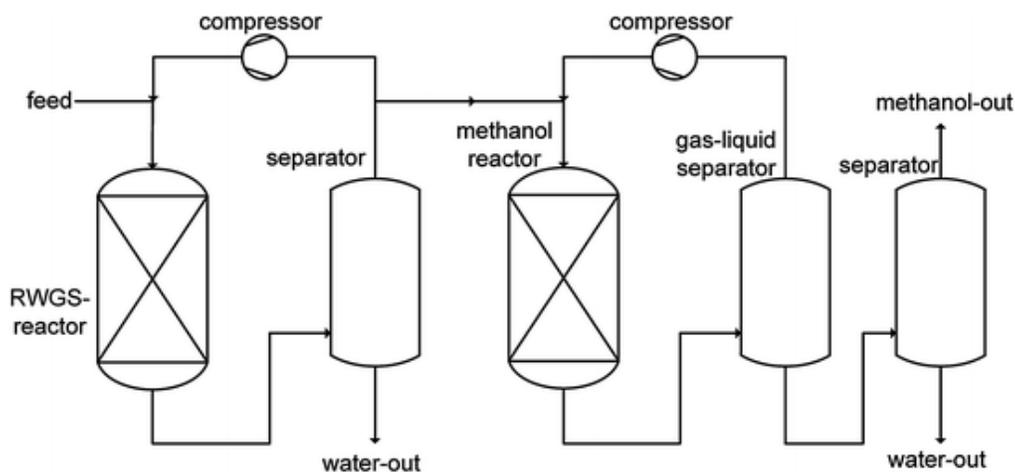


Figura 22-Síntesis de Metanol a partir de CO_2 y H_2 . Proceso CAMERE. Fuente: (Zhong et al., 2020).

7. SINTESIS DEL DIMETIL ÉTER (DME)

El dimetil éter (DME), con fórmula C_2H_6O , es uno de los éteres más simples, caracterizado por su baja toxicidad y la ausencia de propiedades carcinogénicas. Según Ghosh et al. (2023), se considera un combustible ultralimpio y no contaminante debido a:

1. Que su almacenamiento y manejo es más sencillo en comparación con otros éteres, además de no formar peróxidos explosivos.
2. Contiene un 35 % de oxígeno, esto se debe a la presencia de enlaces C-H y C-O, sin enlaces C-C, lo que resulta en una menor producción de subproductos de combustión como monóxido de carbono e hidrocarburos.
3. Su bajo punto de ebullición (-25 °C) facilita una rápida evaporación y mejor combustión cuando se inyecta DME líquido.
4. Puede sustituir al diésel debido a su baja temperatura de autoignición y alto número de cetano, lo que garantiza una combustión completa y reduce la emisión de gases nocivos como NO_x y partículas durante la combustión.

En la Tabla 6 se presentan las propiedades fisicoquímicas del dimetil éter (DME).

Tabla 6- Propiedades fisicoquímicas del dimetil éter.

Propiedad	Valor
Fórmula química	C_2H_6O
Masa molar	46,07 g/mol
Densidad (líquido)	0,661 g/cm ³ a -25 °C
Punto de fusión	-141 °C
Punto de ebullición	$-24,8\text{ °C}$
Grupo funcional	Éter
Clasificación	Compuesto orgánico volátil, éter simple

La principal aplicación del DME es en la mezcla con gas licuado de petróleo (GLP), debido a las similitudes en sus propiedades físicas y químicas, lo que permite su almacenamiento y transporte utilizando las tecnologías de GLP existentes, sin necesidad de modificaciones tecnológicas extras ni regulaciones de seguridad adicional. Además, el DME se utiliza como un aerosol ecológico y un refrigerante verde, ya que no agota el ozono y tiene un menor potencial de calentamiento global

en comparación con los clorofluorocarbonos convencionales. El DME también se considera un componente químico clave para la producción de varios productos químicos, incluyendo agentes de metilación, olefinas ligeras, etanol, aromáticos, antioxidantes, entre otros. Una aplicación emergente de DME es su uso como portador de hidrógeno, donde el hidrógeno se almacena y transporta a través de dos transformaciones químicas: la hidrogenación del CO_2 a DME y la reforma de vapor de DME para producir hidrógeno (H_2). En el contexto de la neutralidad de carbono para 2050, el DME está siendo considerado un elemento fundamental para la energía limpia, comparado con el metanol (Ghosh et al., 2023).

7.1 Ruta química

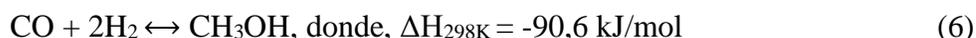
Termodinámicamente, la producción de DME es más favorable que la de metanol, lo que resalta el potencial del metanol como intermediario en la hidrogenación de dióxido de carbono (CO_2). Esto sugiere el surgimiento de una “economía DME” centrada en su síntesis y conversión, con un impacto importante en la industria química en el futuro (Mota et al., 2021). Se emplean dos enfoques principales para este proceso:

- **Método de síntesis indirecta DME (un proceso de dos pasos):** El dióxido de carbono (CO_2) se convierte primero en metanol en un reactor, y luego el metanol se transforma en DME en otro reactor. En ambos pasos, se requiere diferentes tipos de sitios activos catalíticos para la hidrogenación de dióxido de carbono (CO_2) a metanol y posterior conversión de metanol a DME.
- **Método de síntesis directa (un proceso de un solo paso):** El dióxido de carbono (CO_2) se convierte directamente en DME en un único reactor. En este caso, los dos tipos de sitios activos necesario para la hidrogenación de dióxido de carbono (CO_2) a metanol y la conversión de metanol a DME (deshidratación) se combinan en un catalizador bifuncional. Esta técnica simplifica el proceso al evitar la necesidad de múltiples reactores, lo que podría reducir el costo y la complejidad del proceso, aumentando así la conversión del CO_2 y la selectividad hacia el DME.

Ambos enfoques tienen sus ventajas y desafíos, pero considerando el costo total y la complejidad del proceso, la hidrogenación de dióxido de carbono (CO₂) en un solo paso para producir DME emerge como la opción más prometedora en términos de economía de DME.

7.1.1 Síntesis directa de DME a partir de dióxido de carbono (CO₂). Consideraciones termodinámicas y cinéticas.

Actualmente, el DME se fabrica en grandes cantidades a partir de gas de síntesis, que es una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). Este proceso implica dos etapas, utilizando el metanol como intermediario. En la primera etapa, el metanol se produce a partir del gas de síntesis utilizando catalizadores, ecuación 6. Luego en una etapa posterior, el metanol se convierte en DME utilizando un catalizador ácido, ecuación 7.

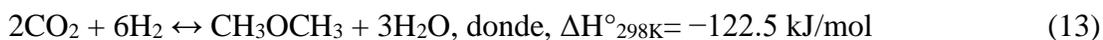


La síntesis directa combina la producción de metanol y la conversión de metanol a DME en un mismo reactor, utilizando catalizadores bifuncionales híbridos. Estos catalizadores, que contienen sitios metálicos para la hidrogenación de monóxido de carbono (CO) a metanol y sitios ácidos para la deshidratación de metanol a DME, permiten la producción directa de DME en condiciones que favorecen la producción de metanol. Esta síntesis podría ser más eficiente que el proceso de dos pasos, ya que ambas etapas se llevan a cabo en un mismo reactor, eliminando unidades intermedias de purificación y transporte, lo que reduce los costos operativos. Esto mejora la termodinámica del proceso, aumentando la conversión de monóxido de carbono (CO) y la selectividad hacia el DME. Sin embargo, la síntesis directa a partir de gas de síntesis no es viable debido a la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS) que consume monóxido de carbono (CO) para producir dióxido de carbono (CO₂), ecuación 8. Por lo tanto, la reacción neta en la conversión directa de monóxido de carbono (CO) a DME se ve afectada, ecuación 9.





La síntesis directa de DME puede aprovechar ventajas termodinámicas y económicas al emplear dióxido de carbono (CO_2) en lugar de gas de síntesis. En comparación con la producción convencional de DME a partir de gas de síntesis, la utilización de CO_2 implica el uso adicional de hidrógeno para eliminar un átomo de oxígeno del CO_2 , produciendo agua como subproducto, como se observa en la ecuación 10. Sin embargo, esta ruta también puede verse afectada por la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS), ecuación 12.



Este proceso no es viable económicamente a menos que el hidrogeno provenga de fuentes renovables, ya que se requiere seis moles de H_2 para producir un mol de DME, ecuación 13. La termodinámica del proceso de conversión de CO_2 a DME es menos favorable en comparación con la conversión de CO a DME, lo que resulta en un rendimiento de DME menor. Sin embargo, mediante el desarrollo de catalizadores eficaces y la optimización de las condiciones de operación, es posible establecer un sistema de síntesis de DME a partir del CO_2 .

7.2 Desarrollo de catalizadores en la síntesis del DME.

Como se ha señalado previamente, para la conversión directa de DME a partir del dióxido de carbono (CO_2), en un único reactor, se necesita un catalizador que sea híbrido o bifuncional. Estos dos tipos de catalizadores difieren en el contacto entre los sitios ácidos y metálicos: los catalizadores bifuncionales tienen sitios metálicos y ácidos separados, mientras que los catalizadores híbridos presentan un contacto entre ellos. El control del contacto entre los sitios

metálicos y ácidos de los catalizadores es crucial para determinar la eficiencia del catalizador en la producción directa de DME.

La optimización de los catalizadores bifuncionales o híbridos para la síntesis directa de DME requiere una estrategia en su diseño y preparación. Primero, las funciones catalíticas para la síntesis de metanol y deshidratación del metanol deben tener características cinéticas adecuadas para operar en las condiciones de reacción óptimas (250-280 °C). Segundo, los componentes metálicos y ácidos de los catalizadores híbridos y bifuncionales deben mezclarse de manera óptima para controlar el contacto entre los sitios metálicos y ácidos en el catalizador final.

El esquema general para la preparación de catalizadores bifuncionales o híbridos se muestra en la Figura 23. Los catalizadores bifuncionales se preparan mediante mezcla-física o mecánica del catalizador de síntesis de metanol con el catalizador sólido ácido, sin lograr un contacto directo entre las funciones metálicas y ácidas. En contraste, los catalizadores híbridos se preparan mediante métodos químicos co-precipitación (sol-gel), precipitación secuencial, deposición química de metales, impregnación y pulverización. Estos métodos permiten una mezcla más íntima de los componentes, logrando un contacto más cercano entre las funciones metálicas y ácidas.

A continuación, se proporciona información detallada sobre las características estructurales y los sitios funcionales activos para comprender los mecanismos de reacción de hidrogenación y deshidratación.

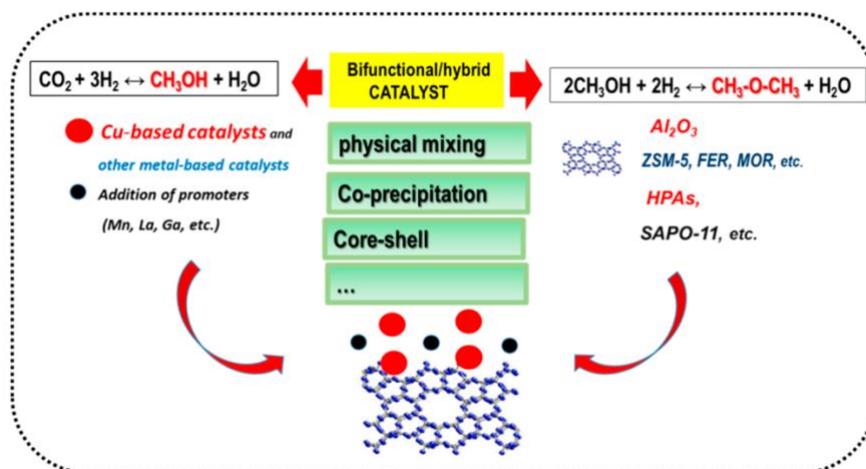


Figura 23- Esquema general de la preparación de catalizadores bifuncionales/híbridos para la hidrogenación directa de CO_2 a DME. Fuente: (Ghosh et al., 2023).

7.2.1 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO₂) en DME sobre catalizadores bifuncionales/híbridos a base de zeolita.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con una alta superficie y una estructura cristalina que consiste en tetraedros silicatos (SiO₄) y aluminatos (AlO₄). Tanto las zeolitas naturales como sintéticas tienen un gran potencial para producir DME a partir del metanol. Sin embargo, su actividad, selectividad y estabilidad dependen de sus propiedades fisicoquímicas. Las zeolitas muestran una mejor tolerancia a la adsorción de agua en comparación con catalizadores basados en Al₂O₃, lo que resulta en una mayor actividad catalítica. No obstante, las zeolitas tienen varios sitios ácidos fuertes que pueden generar productos no deseados y provocar la formación de depósitos de coque.

Las zeolitas ácidas sólidas como MFI (Zeolita ZSM-5), FER (Zeolita Ferrierita), BEA (Zeolita Beta) o MOR (Zeolita Mordenita) son utilizadas para la deshidratación del metanol. Tal como se explicó en el capítulo 6, los catalizadores basados en cobre, óxido bimetálico y metales nobles son comúnmente estudiados para la conversión de CO₂ en metanol. La combinación de componentes metálicos y zeolitas puede comportarse como un catalizador bifuncional para la hidrogenación del CO₂ en un solo paso a dimetil éter (DME).

Se ha estudiado la reacción de hidrogenación de una sola etapa de CO₂ a DME utilizando un catalizador bifuncional/híbrido preparado por tres métodos diferentes: mezcla física, lecho doble y lecho único. Este sistema combina un catalizador para sintetizar metanol Cu-ZnO-ZrO₂ (ZCZ) junto con una zeolita HZSM-5 (MFI). El catalizador bifuncional preparado por mezcla física obtuvo una productividad de DME de 4,4 mmol kgZCZ⁻¹s⁻¹ a 513 K y 3MPa (Bonura, G et al., 2014) y de 490 mmol kgZCZ⁻¹s⁻¹ a 453K y 3 MPa (Bonura et al., 2013). Se observó que la combinación de sitios activos en la interfaz metal/óxido-ácido es el principal factor que influye en la conversión CO₂ y la producción de DME. La fuerte acidez superficial del catalizador ZCZ no es óptimo para impulsar la síntesis de DME, mientras que la formación de DME es más efectiva en los sitios débiles de HZSM-5. La Figura 24 muestra el mecanismo de reacción del catalizador Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM-5.

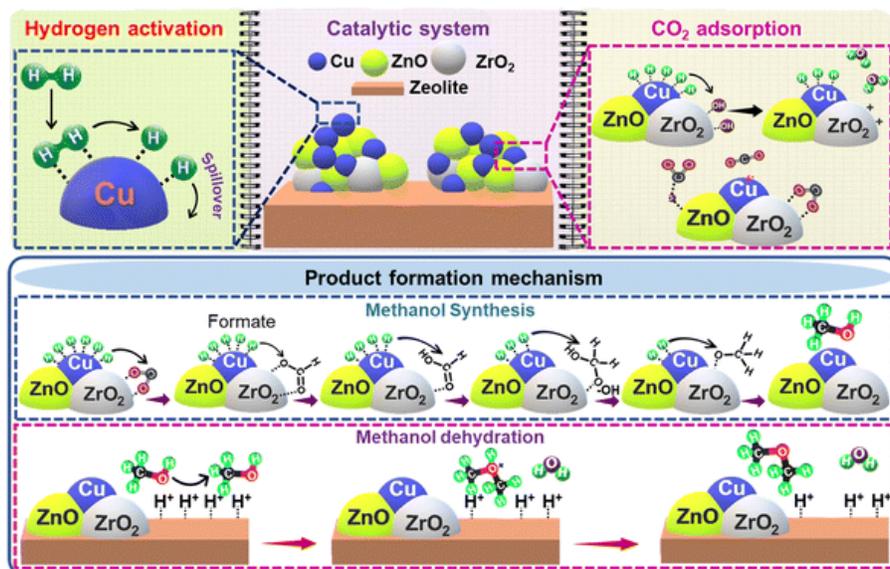


Figura 24- Mecanismo de reacción probable de CO_2 a DME sobre el sistema $\text{Cu-ZnO-ZrO}_2/\text{H-ZSM-5}$. Fuente: Bonura et al. (2021)

En el estudio de Wang et al. (2009), se preparó una serie de catalizadores de $\text{CuO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con diversas proporciones molares de titanio (Ti) y circonio (Zr) mediante el método de coprecipitación. El aumento de la relación molar de Ti/Zr mejora la selectividad de DME, pero disminuye la selectividad de monóxido de carbono (CO). Los resultados obtenidos indicaron que el catalizador $\text{CuO-TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ mostraba una mayor conversión y rendimiento de DME en comparación con $\text{CuO-TiO}_2/\text{ZSM-5}$ y $\text{CuO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$. El catalizador con una relación molar de Ti/Zr de 1:1 obtuvo una conversión de CO_2 de 15,6 % y un rendimiento de DME del 7,41 % a 250 °C y 3 MPa.

Los catalizadores de cobre y de metales nobles soportados por óxidos (Pd/ZnO , Pd/CeO_2 , Pd/TiO_2 , Pd/ZrO_2 , $\text{Pd/Ga}_2\text{O}_3$) han sido objeto de investigación en la síntesis de metanol a baja temperatura. Entre los diversos soportes óxidos, el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de galio (Ga_2O_3), son considerados candidatos potenciales debido al desarrollo de aleaciones como Pd-Zn y Pd-Ga. La presencia de PdZn ha demostrado mejorar la formación de metanol independientemente del soporte utilizado, sin embargo, cuando se deposita en soportes ácidos se produce tanto metanol como DME. Según Bahruji et al. (2018), el catalizador $\text{PdZn/TiO}_2\text{-ZSM-5}$ al 5 % supera el rendimiento del catalizador de PdZn/ZSM-5 , logrando una conversión de dióxido de carbono (CO_2) del 11 % y una selectividad de DME del 32 % a una temperatura de 270 °C y 2 MPa.

Se ha demostrado que la morfología y las características de la estructura de ZSM-5 influyen en la actividad catalítica de la aleación PdZn. La forma esférica uniforme de ZSM-5 favorece una alta conversión CO_2 y DME en comparación con la forma cúbica alargada de ZSM-5. La morfología uniforme, la alta superficie y la mesoporosidad entre partículas de ZSM-5 en forma esférica garantizan una adsorción, difusión y desorción eficiente de reactivos y productos durante largos tiempos de reacción (Bahruji et al., 2022).

En los últimos tiempos, Krim et al. (2022), han estudiado un método de tratamiento alcalino de dos pasos. Se utilizó un catalizador industrial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ como base de cobre para el primer paso de la síntesis de metanol a partir de CO_2/H_2 . Este catalizador se combina con zeolitas nano-ZSM-5 huecas con carcasa mesoporosa, que actuarán como catalizador ácido en el segundo paso para la deshidratación del metanol a DME. Los materiales bifuncionales se probaron en la síntesis directa de DME bajo condiciones de 225 °C, 30 bar y una relación molar de CO_2/H_2 de 3. En estas condiciones de reacción no se observó CO, pero el rendimiento obtenido de DME fue de 75,5 % junto con una pequeña cantidad de metanol (22,5 %).

Se prepararon zeolitas de ferrierita (FER) y mordenita (MOR) como soporte de óxido metálico con el objetivo de investigar cómo sus propiedades (acidez, área superficial, microporosidad y carga de óxido metálico) influyen la productividad del catalizador para la síntesis DME. Como portadores para el catalizador Cu-Zn-Zr, la ferrierita (FER) mostró más efectividad que la mordenita (MOR). El catalizador Cu-Zn-Zr/FER demostró una mayor eficiencia sin formación de coque a temperaturas y presiones elevadas debido a que su alta área interfacial facilita la activación del CO_2 y la migración del metanol a los sitios ácidos. Por otro lado, el Cu-Zn-Zr/MOR no logró ser un sistema bifuncional efectivo debido a una interacción insuficiente de los óxidos metálicos en la estructura unidimensional de la mordenita (MOR), lo que condujo a una menor productividad de DME., (Frusteri et al., 2017). Se exploraron dos métodos de preparación diferentes: impregnación y co-precipitación de gel-oxalato, para evaluar cómo la carga de metanol y la dispersión afectan la naturaleza y morfología de los sitios activos sobre la estructura laminar bidimensional de la ferrierita (FER). Se observó que una relación en peso superior a 1 de CuZnZr-

FER obtuvo una conversión de 23,6 %, una selectividad de DME de 47 % y una formación de CO de 38 % y metanol de 15 % a 260 °C (Bonura et al., 2017).

Como se ha mencionado, el agua desempeña un papel crucial en el proceso de sinterización de metales como el cobre y el zinc, lo que conduce a la aglomeración de grupos metálicos y la reducción de la superficie metálica expuesta y del área interfacial de los óxidos metálicos. Esta migración del óxido metálico también se ve influenciada por la proximidad entre el óxido y el sitio ácido, mejorando el intercambio iónico entre las especies metálicas y los protones de la zeolita neutralizando así, los sitios activos del ácido y reduciendo la actividad catalítica. Wang et al. (2023), abordaron este problema mediante la introducción de una capa intermedia de sílice (SiO₂) para sintetizar el catalizador Cu-ZnO-Al₂O₃/FER, que proporciona una proximidad adecuada entre el óxido metálico y la zeolita, resultando un rendimiento más estable del catalizador. Esta capa de sílice (SiO₂) evita el movimiento de iones metálicos y promueve una superficie más hidrofóbica rica en óxido de zinc (ZnO). La Figura 25 representa los catalizadores bifuncionales Cu-ZnO-Al₂O₃-FER y la conversión de CO₂ y distribución de los productos.

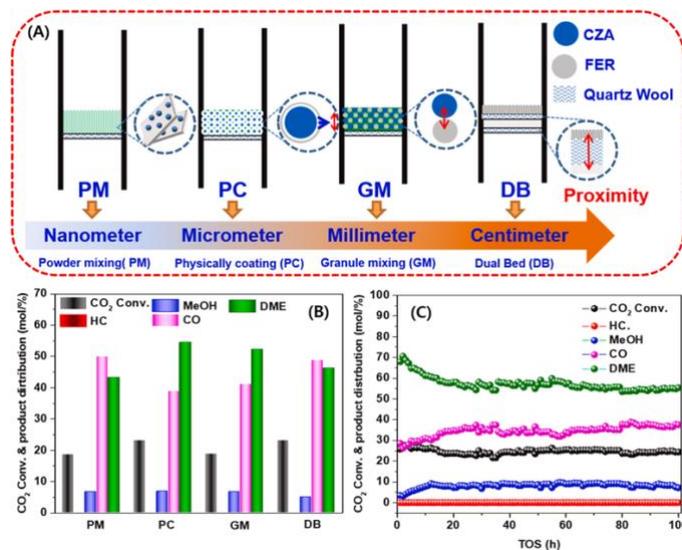


Figura 25- a) Representación pictórica de catalizadores bifuncionales Cu-ZnO-Al₂O₃-FER, b) Conversión de CO₂ y distribución de productos, y c) Estabilidad del catalizador Cu-ZnO-Al₂O₃+@FER (PC). Fuente: Wang et al. (2023).

Los óxidos bimetálicos de cobre (Cu) y óxido de zinc (ZnO) han demostrado un comportamiento efectivo en la activación de CO₂, especialmente cuando se combinan con otros promotores metálicos como Al, Mn, Au, Zr, La, Si, Ce, Ga, V, carbono, o mezclas entre ellos. Bonura et al. (2017), explicaron la función de varios promotores de óxido metálico (ZrO₂, Ga₂O₃, Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃) en los catalizadores híbridos de Cu-Zn/FER, demostrando sus efectos en los parámetros fisicoquímicos y el comportamiento catalítico. Los óxidos de Cerio (Ce) y lantano (La) mostraron un rendimiento inadecuado como promotores debido a su mayor energía de activación, lo que limitó la eficiencia en la activación de CO₂. Por otro lado, los catalizadores promovidos por Circonio (Zr), aluminio (Al) y galio (Ga) exhibieron un rendimiento catalítico eficiente, atribuido principalmente a la cantidad y fuerza adecuadas de los sitios ácido-base superficial. La presencia de una basicidad de media-fuerte se asoció con una mayor tasa de conversión de CO₂, mientras que una acidez débil a media se relacionó con una mayor tasa de síntesis de DME.

Las zeolitas SAPO son únicas en su composición, ya que comprenden una combinación de silicio, aluminio y fósforo, lo que les permite una gama más amplia de aplicaciones catalíticas en comparación con las zeolitas ZSM-5 y FER. Las zeolitas SAPO pueden exhibir una mayor intensidad ácida y una estructura de poros más compleja y diversa, en contraste con la estructura de poros uniforme y estrecha de la zeolita H-ZSM-5 y los canales más anchos y cavidades más grande que las zeolitas FER. Estas diferencias estructurales de los poros incluyen en las propiedades de difusión, la selectividad y la accesibilidad de los sitios ácidos en la reacción de deshidratación del metanol.

Navarro-Jaén et al. (2022), estudiaron el impacto de diferentes soportes de óxido (MO_x=ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃) en la reacción de CO₂ a DME, utilizando un catalizador híbrido compuesto por Cu-ZnO-MO_x y SAPO-34. Encontraron que los soportes de óxido tienen una influencia mayor que los sitios ácidos de SAPO-34. Una mayor proporción de SAPO-34 a Cu-ZnO-MO_x aumenta la concentración de sitios ácidos, pero reduce la conversión de CO₂, manteniendo la selectividad de DME constante. Se determinó que la relación óptima entre los componentes ácidos y de síntesis de metanol es 1:1 para lograr un rendimiento catalítico eficiente. La dispersión de las partículas de cobre en el soporte de óxido es crucial para la actividad de hidrogenación de CO₂, siguiendo el orden de eficiencia Al₂O₃ > ZrO₂ > CeO₂.

Yao et al. (2020), desarrollaron un catalizador altamente selectivo de óxido mixto Cu-In-Zr con SAPO-34 para estudiar la distancia entre diferentes sitios activos dentro del catalizador, lo cual puede influir en la eficiencia y selectividad de las reacciones químicas en la hidrogenación de CO₂ a DME en un solo paso (Figura 26). Una mayor proximidad favorece la vía directa metoxi-DME, mejorando el rendimiento catalítico gracias a la sinergia entre Cu-In-Zr y SAPO-34. Evitar la formación de metanol es crucial, ya que este paso es limitante en la cinética.

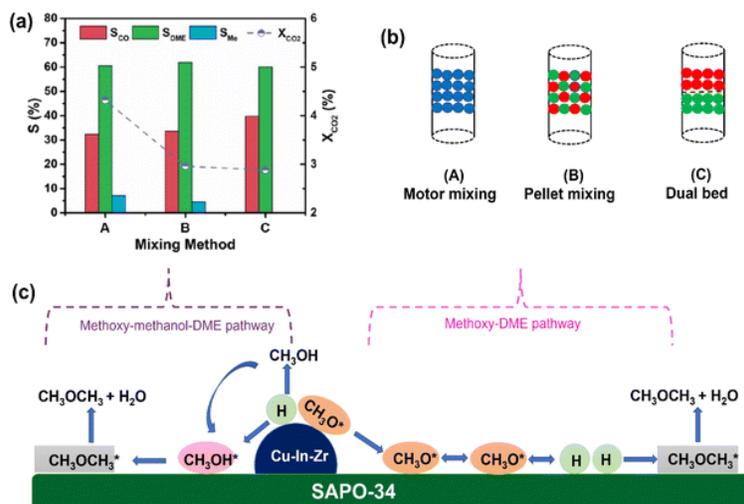


Figura 26- Distribución de productos en el catalizador bifuncional Cu-In-Zr y SAPO-34 (a), diferentes métodos de mezcla (b) y representación pictórica del efecto sinérgico entre Cu-In-Zr y SAPO-34 (c). Fuente: Yao et al. (2020).

En la Tabla 7 se proporciona un resumen de las condiciones de reacción utilizadas para la conversión de CO₂ y la selectividad del DME, CH₃O y CO para los catalizadores basados en zeolitas híbridas/bifuncionales que han sido mencionadas anteriormente.

Tabla 7- Rendimiento comparativo de diferentes catalizadores híbridos/bifuncionales a base de zeolita en la hidrogenación directa de CO₂ para producir DME.

Catalizador	Conversión CO ₂ (%)	Selectividad DME (%)	Selectividad CH ₃ OH (%)	Selectividad CO (%)	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Referencia
Cu-ZnO-ZrO ₂ /H-ZSM-5	16,1	33,9	1,8	54,3	240	3	(Bonura et al., 2013)
Cu-ZnO-ZrO ₂ /H-ZSM-5	16	33	12	55	240	3	(Bonura et al., 2014)
CuO-TiO ₂ -ZrO ₂ /H-ZSM-5	15,6	47,5	13	39,2	250	3	(Wang et al., 2009)
PdZn/TiO ₂ /H-ZSM-5	11	32,3	5,9	61,7	270	2	(Bahruji et al., 2018)
PdZn/TiO ₂ +ZSM-5	13,3	37,6	4,4	58	270	2	(Bahruji et al., 2022)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /ZSM-5-HM	2,1	77,5	22,5	—	225	3	(Krim et al., 2022)
Cu-Zn-Zr/FER	26	55,7	12,8	31,5	260	5	(Frusteri et al., 2017)
CuZnZr/OX/FER	23,6	46	13,5	41,5	260	5	(Bonura et al., 2017)
Cu-Zn-Al ₂ O ₃ /FER	24,6	54,4	6,8	38,8	260	5	(Wang et al., 2023)
Cu-ZnO-ZrO ₂ /FER	21,3	36,5	14,4	49,1	260	3	(Bonura et al., 2017)
Cu-ZnO-CeO ₂ /FER	14	36,3	14,4	49,3	260	3	(Bonura et al., 2017)
Cu-ZnO-La ₂ O ₃ /FER	17,7	34,2	13,2	52,6	260	3	(Bonura et al., 2017)
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ /FER	21,1	35,6	14,1	50,3	260	3	(Bonura et al., 2017)
Cu-ZnO-Ga ₂ O ₃ /FER	21,1	34,9	13,4	51,6	260	3	(Bonura et al., 2017)
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ /SAPO-34	13.1	25.4	23.4	51.2	220	1	(Navarro-Jaén et al., 2022)
CuInZr/SAPO-34	4.3	60,6	32,2	7.2	250	3	(Yao et al., 2020)

7.2.2 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO₂) en DME sobre catalizadores bifuncionales/híbridos de óxido metálico.

Los óxidos metálicos han captado la atención en el ámbito de la catálisis, debido a sus características, tales como, porosidad, estabilidad térmica, vacantes de oxígeno, estructura de defectos, composición atómica, fase cristalina y defectos electrónicos. Los soportes como la alúmina (Al₂O₃) se combinan con un catalizador para la síntesis de metanol y así llevar a cabo la reacción de dióxido de carbono (CO₂) a DME en un solo paso.

7.2.2.1 Catalizadores bifuncionales/híbridos a base de γ -Al₂O₃ (boehmita)

La alúmina (Al₂O₃) es uno de los soportes preferidos para reacciones catalíticas en aplicaciones industriales (isomerización, deshidratación, alquilación, craqueo) debido a su alta superficie, estructura de poro, propiedades de ácido-base y su estabilidad térmica.

En una serie de estudios sobre catalizadores de cobre (Cu) soportados en alúmina (Al₂O₃) para diversas reacciones se exploraron diferentes aspectos que afectan su rendimiento y estabilidad. En el estudio de Kanjanasontorn et al. (2016), se investiga el efecto de la temperatura de calcinación en la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO₂ (ver Figura 27). El aumento de temperatura de calcinación favorece el crecimiento de nanopartículas de cobre (Cu) en la superficie de la alúmina (Al₂O₃), debilitando así la interacción del metal con el soporte. A una temperatura de 600 °C se formaron nanopartículas de óxido cúprico (CuO), lo que resultó en una fuerte interacción entre el soporte y el metal, así como en un mayor contacto interfacial. Estas condiciones son las principales responsables de incrementar la adsorción del dióxido de carbono (CO₂) y el hidrogeno (H₂), mejorando así el rendimiento en la producción de metanol. Sin embargo, la formación del monóxido de carbono (CO) y DME está controlada por el área de la superficie de cobre y la presencia de sitios ácidos débiles.

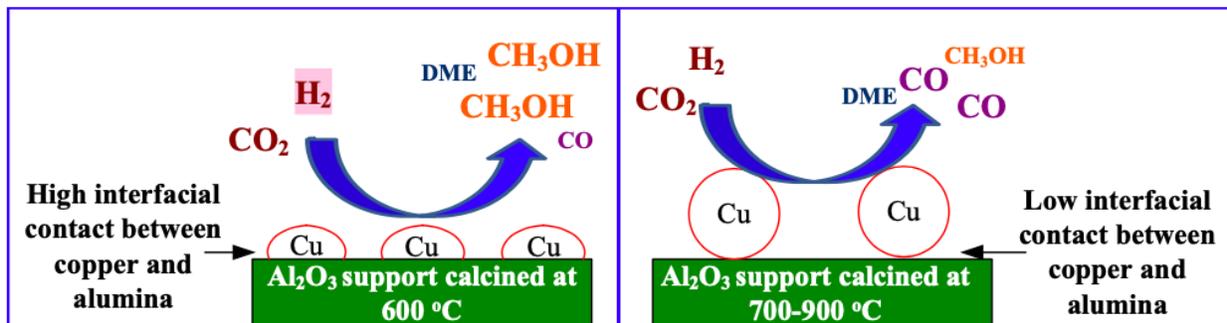


Figura 27- Efectos de la temperatura de calcinación del soporte de alúmina. Fuente: Kanjanasontorn et al. (2016).

Niamnuy et al. (2020), no solo estudian la temperatura de calcinación, sino también las diferentes técnicas de secado. Estas técnicas desempeñan un papel importante en el control del tamaño, la forma de los poros, la distribución del óxido cúprico (CuO) y la concentración de los sitios ácidos. El catalizador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado mediante secado por infrarrojos, seguido de una calcinación a $600\text{ }^\circ\text{C}$, muestra un rendimiento de DME de $40,9\text{ gDME kgcat}^{-1}\text{h}^{-1}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Ham et al. (2018), examinaron el comportamiento de promotores estructurales como el galio (Ga) y óxidos de zinc (ZnO) en catalizadores bifuncionales $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu}/\text{m-M-Al}$, $\text{M}=\text{Ga}$ o Zn), detectando cambios en la distribución del producto y la estabilidad catalítica, ya que los promotores influyen en el estado de oxidación de las nanopartículas de cobre (Cu) y la concentración de sitios ácidos en la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) mesoporosa, influyendo en la producción de DME y la estabilidad del catalizador.

Las interfaces de óxido cúprico (CuO) y metal son favorables para la hidrogenación de CO_2 a metanol, pero es crucial prevenir la separación de fase y la aglomeración de óxido cúprico (CuO) durante la reacción, para mantener la selectividad y actividad estables del metanol. Liu et al. (2022), adoptaron un proceso de cristalización asistida por gel seco para mejorar el rendimiento del catalizador bifuncional $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ a $280\text{ }^\circ\text{C}$ y 3 MPa . La interacción de las especies CuO-Si(Al) y ZnO-Si(Al) en los sitios activos aumentó la selectividad de DME y metanol (31,50 % al 46,8 %) al inhibir la reacción RWGS.

Cui et al. (2021), lograron una mejor selectividad de DME y metanol (63,3 mol %) a $210\text{ }^\circ\text{C}$ y $2,4\text{ MPa}$ encapsulando un catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estudios in situ de XPS (Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X) y XAFS (Espectroscopía de Absorción de Rayos X de Estructura Fina)

revelaron que en el catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃, la separación de fase de óxido cúprico (CuO) y óxido de zinc (ZnO) durante la reacción, provoca una aglomeración de óxido cúprico (CuO) y la formación de CO₂. La preservación de la interfaz CuO-ZnO mediante el confinamiento de la estructura de núcleo-capa de SiO₂-Al₂O₃ promovió la adsorción interfacial de CO₂ y aceleró la ruta de formiato, aumentando la selectividad de metanol (Ver Figura 28). Esta estructura también mejoró la selectividad de DME a través de una mejor deshidratación del metanol en sitios de ácidos débiles.

Además, la adición de pequeñas cantidades de silicio (Si) (4-8 %) a los catalizadores bifuncionales de Cu-ZnO soportados en alúmina (γ-Al₂O₃), aumentaron la resistencia ácida al formar grupos de sílice en alúmina. Los átomos de silicio (Si) interactuaron con los átomos de aluminio (Al) formando fases de sílice-alúmina aumentando la concentración de sitios ácidos fuertes, lo que resultó en altos rendimiento de DME a 270-290 °C y 3-5 MPa.

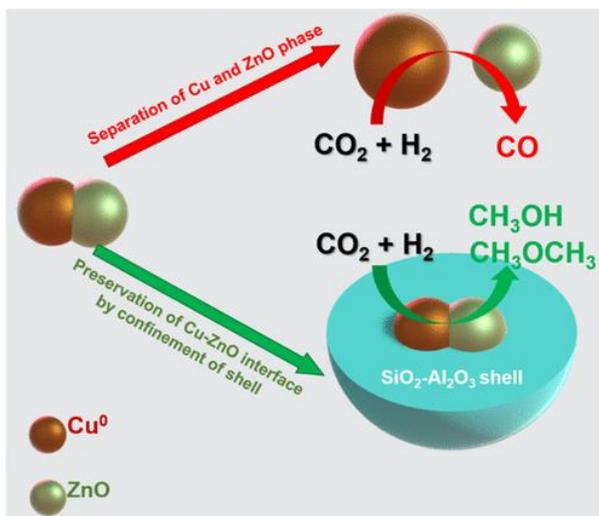


Figura 28- Catalizador comercial Cu/ZnO/AL₂O₃ dentro de una cáscara de núcleo SiO₂ - Al₂O₃.

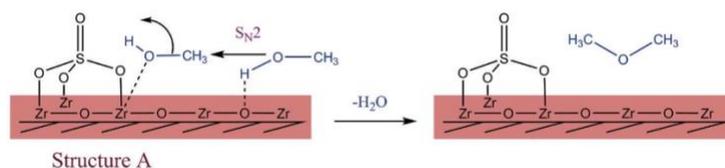
7.2.2.2 Otros catalizadores bifuncionales/híbridos de óxidos metálicos

El segundo soporte más comúnmente utilizado en la conversión de dióxido de carbono (CO_2) a DME, después de la alúmina (Al_2O_3), es el óxido de circonio (ZrO_2). No solo se debe a su acidez, sino a su capacidad para soportar el agua.

Cara et al. (2022), probaron catalizadores $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZA) en combinación con diferentes catalizadores de deshidratación ácida (ferrierita, Al-MCM-41, TiO_2 mesoestructurado o $\text{Ti}_{77}\text{Zr}_{0,23}\text{O}_2$ mesoestructurado) para la producción de DME a partir de CO_2 en un solo reactor. Los resultados mostraron que en comparación con CZA solo se obtuvieron valores similares de conversión de CO_2 con todas las mezclas físicas, excepto con la muestra CZA- TiO_2 , que mostró una menor conversión. Un catalizador de deshidratación ideal debería convertir todo el metanol formado en DME, promoviendo más producción de metanol y reduciendo la producción de monóxido de carbono (CO). La adición de ferrierita a CZA disminuyó la selectividad de CO al 10 %, favoreciendo así una mayor conversión de CO_2 a metanol y limitando su composición en CO. En términos de producción de DME, la mezcla de CZA-ferrierita mostró el mejor rendimiento, alcanzando una selectividad del 38 % en comparación con las otras mezclas físicas.

En el estudio de Ghosh et al. (2023), se prepararon catalizadores de zirconia (material catalítico compuesto por óxido de circonio (ZrO_2) modificado por grupos sulfato ($-\text{SO}_4$)) mediante sulfatación directa y combinado con un catalizador de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$. Se evaluaron diferentes porciones de azufre en relación con la zirconia, observando que niveles bajos (5-15 % en peso) se crearon mesoporosos en la superficie del catalizador, aumentando así el área superficial y el volumen de los poros. Sin embargo, altas cargas de azufre (20-30 % en peso) llevaron a la fusión de mesoporos y la formación de poros más grandes, alcanzando una alta productividad de DME de $236 \text{ gDME kgcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a $260 \text{ }^\circ\text{C}$ y 20 MPa . La Figura 29 muestra el mecanismo propuesto para la formación de DME.

Pathway I



Pathway II

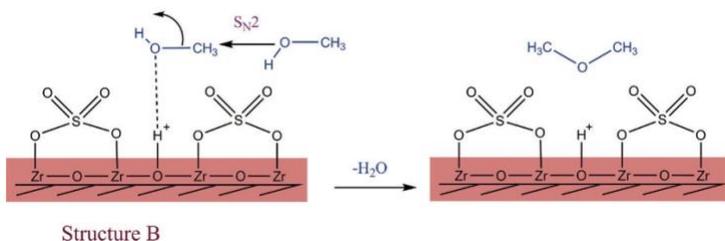


Figura 29-Mecanismo propuesto para la formación de DME a partir de la deshidratación de metanol sobre los catalizadores de circonio sulfatado a bajo contenido de azufre (vía I) y alto (vía II). Fuente: Ghosh et al. (2023)

En lugar de un catalizador bifuncional (sitio de hidrogenación y sitio ácido), un catalizador trifuncional (sitio de hidrogenación, ácido y básico) también puede ser útil para la reacción del dióxido de carbono a DME, como lo demuestra Mondal y Yadav (2022). En su estudio, se prepararon catalizadores mesoporos de SBA-15 dopados de aluminio y circonio (Al-Zr-SBA-15), mediante el método hidro-metal in situ y se mezclaron físicamente con el catalizador Cu-ZnO-Al₂O₃ (CZA).

Se encontró que la deshidrogenación de metanol para la síntesis de DME sigue tanto los mecanismos Langmuir–Hinshelwood como de Eley–Rideal (Ver Figura 30). La estructura Al-O-Zr posee sitios activos ácidos y básicos donde el Al³⁺ se comporta como un sitio básico debido a su alta electronegatividad, mientras que Zr⁴⁺ actúa como un centro ácido. Por lo tanto, en el mecanismo de Langmuir–Hinshelwood (vía 1), dos moléculas de metanol se adsorben por separado en sitios ácido y básicos, seguido de una reacción SN2 (la reacción es una sustitución nucleofílica y la cinética de la reacción es bi-molecular, es decir, la velocidad de la reacción depende de la concentración de dos reactivos: el nucleófilo y el sustrato) para producir DME. Sin embargo, en el mecanismo de Eley–Rideal (vía 2), el ataque nucleofílico por otra molécula de metanol produce DME y agua (H₂O).

El catalizador demostró ser estable durante un periodo de 100 horas, donde la conversión del CO₂ y la selectividad del DME solo se redujeron de 22,5 % a 19,06 % y de 73,07 % a 69,56 %, respectivamente.

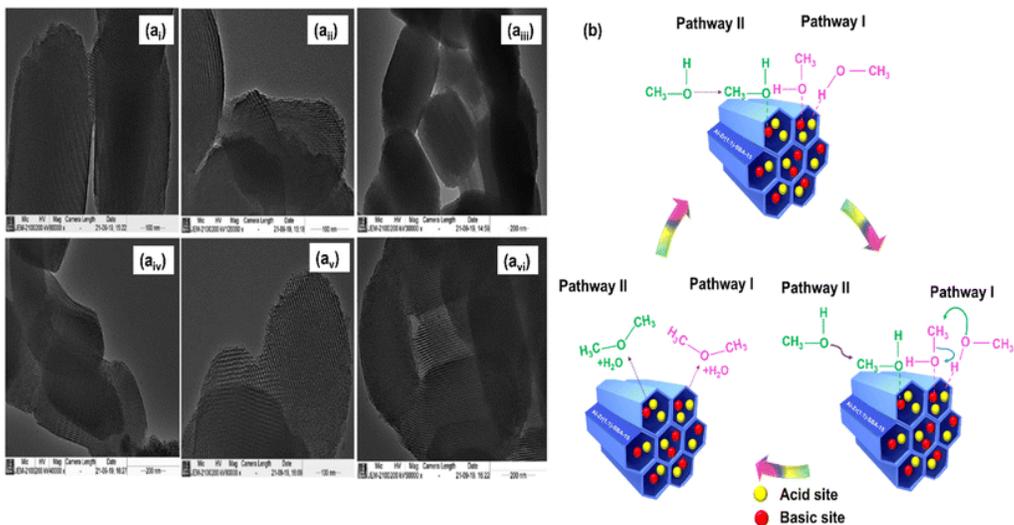


Figura 30- Imágenes TEM de SBA-15 (ai-aiii), Zr-Al-SBA-15 (aiv-avi) y la posible vía de reacción (b) a través del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (vía I) y el mecanismo de Eley-Rideal (vía II)

La Tabla 8, resumen las condiciones de reacción y la selectividad de DME, metanol (CH₃OH) y monóxido de carbono (CO) para los catalizadores híbridos/bifuncionales de óxidos metálicos.

Tabla 8- Rendimiento comparativo de diferentes catalizadores híbridos/bifuncionales a base de óxidos metálicos en la hidrogenación directa de CO₂ para producir DME.

Catalizador	Conversión CO₂ (%)	Selectividad DME (%)	Selectividad CH₃OH (%)	Selectividad CO (%)	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Referencia
Cu/γ-Al ₂ O ₃	15,0	8,5	21,7	69,8	280	3	(Kanjansoontorn et al., 2016)
Cu/Al ₂ O ₃	31,0	7,5	6,5	86,0	300	3	(Niamnuy et al., 2020)
Cu/Al ₂ O ₃	21,7	19,3	27,1	53,4	250	5	(Ham et al., 2018)
Cu/m-Al ₂ O ₃	22,0	12,6	38,9	48,0	250	5	(Ham et al., 2018)
Cu/m-Ga-Al ₂ O ₃	23,4	11,9	41,2	46,7	250	5	(Ham et al., 2018)
Cu/m-Zn-Al ₂ O ₃	24,5	13,2	5,2	40,8	250	5	(Ham et al., 2018)
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	5,9	35,4	17,7	45,9	260	3	(Liu et al., 2022)
Cu-ZnO/γ-Al ₂ O ₃	17,0	20,5	21,5	58,0	270	5	(Cui et al., 2021)
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ /TiO ₂	16,1	7,5	31,1	61,4	250	3	(Cara et al., 2022)
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ /Zr-TiO ₂	18,5	7,5	33,5	58,8	250	3	(Cara et al., 2022)
Cu-ZnO-ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	3,8	3,5	—	10	260	2	(Ghosh et al., 2023)

7.2.2 Mecanismos de reacción para la conversión de dióxido de carbono (CO₂) en DME sobre otros catalizadores híbridos/bifuncionales:

Los ácidos heteropoliácidos (HPA) se consideran candidatos para la conversión de metanol a DME. Sus propiedades como la alta acidez, estructura flexible, capacidad de dispersión y adecuada interacción con materiales de soporte, los hacen ideales para este proceso. Los HPA pueden ser inmovilizadas en diversos materiales de soporte, lo que ayuda a superar problemas como la baja superficie específica y la estabilidad térmica.

En el estudio de Kubas, Beck, et al. (2023), se investigan 45 combinaciones de catalizadores de deshidratación para la síntesis de DME mediante la mezcla con el catalizador Cu/ZnO/ZrO₂. Exploraron dos métodos de mezcla:

- Mezcla en un mortero de ágata de Cu/ZnO/ZrO₂ con el catalizador de deshidratación para lograr una alta proximidad entre los componentes.
- Mezcla física para para minimizar el contacto.

Se evaluaron catalizadores como ferrierita, β -zeolita, Al₂O₃ y ZrO₂ recubiertos con ácido silicotúngstico o fosfotúngstico para determinar su efectividad en la síntesis de DME. Los catalizadores recubiertos con ácido silicotúngstico mostraron una desactivación inicial con el método de un solo grano, pero una actividad estable con el método de doble grano. La combinación de Al₂O₃ o ZrO₂ recubiertos con ácido silicotúngstico junto con Cu/ZnO/ZrO₂ mediante el método de doble grano produjo DME estable durante 7 días a 250-270 °C y 4 MPa.

En un trabajo adicional, se obtuvo que el área superficial de los soportados recubiertos por ácidos heteropoliácidos tienen un papel secundario en la deshidratación del metanol. Los experimentos de equilibrio térmico muestran una alta conversión de CO₂ (32 % teórico y 30 % experimental) y rendimientos de productos (88 % metanol y 70 % DME) en comparación con la síntesis solo de metanol (33 % teórico y 20 % experimental). Los catalizadores bifuncionales recubiertos con HPA demostraron tener selectividades y rendimientos de DME superiores a la zeolita de ferrierita bajo condiciones cinéticamente controladas, (Kubas, Semmel, et al., 2023).

La Tabla 9 resume las condiciones de reacción para la conversión de CO₂ y la selectividad de DME, CH₃OH y CO para otros catalizadores híbridos/ bifuncionales.

Tabla 9- Rendimiento comparativo de diferentes otros catalizadores en la hidrogenación directa de CO₂ para producir DME.

Catalizador	Conversión CO₂ (%)	Selectividad DME (%)	Selectividad CH₃OH (%)	Selectividad CO (%)	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Referencia
Si-HPA@AlO _x	18,5	32,1	-	-	250	4.0	(Kubas, Beck, et al., 2023)
Si-HPA@ZrO _x	18,7	33,3	-	-	250	4.0	(Kubas, Beck, et al., 2023)
Cu-ZnO-ZrO ₂ /HPA@Al	28,0	58,4	19,3	22,4	250	4.0	(Kubas, Semmel, et al., 2023)
Cu-ZnO-ZrO ₂ /HPA@Zr	30,7	59,6	19,7	20,7	250	4.0	(Kubas, Semmel, et al., 2023)

7.4 Aplicaciones industriales.

En la actualidad, no existe una tecnología completamente desarrollada y efectiva para convertir el CO₂ en DME a nivel industrial. Este proceso enfrenta numerosos desafíos tecnológicos, principalmente en lo que respecta a la estabilidad de los catalizadores en alta presión y el bajo rendimiento de la producción de DME.

Empresas como Carbon Recycling International (CRI), que se explica en el apartado 6.3.2, y Oberon Fuels, están trabajando en dar soluciones relacionadas con estos inconvenientes. Oberon Fuel, con sede en California, fabrica el biogás y otras fuentes renovables para DME. Aunque su principal objetivo no es el CO₂, su tecnología podría adaptarse para utilizar el CO₂ como materia prima (Oberon Fuel's Maverick Innovation Center, s.f.). Además, varios proyectos de investigación universitarios están investigando cómo el CO₂ se convierte en DME. Por lo general, estos proyectos están en fases experimentales y piloto.

Tanto la industria como las organizaciones están trabajando para superar los obstáculos técnicos y avanzar hacia la producción comercial viable de DME a partir de CO₂.

8. ANÁLISIS TÉCNICO, ECONÓMICO Y AMBIENTAL DE LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE DIÓXIDO DE CARBONO RECICLADO

Debido a la capacidad para reducir las emisiones contaminantes y mejorar la eficiencia energética, el metanol y el dimetil éter (DME) se consideran alternativas prometedoras a los combustibles fósiles. La producción de estos biocombustibles a partir de CO₂ es atractiva debido a su capacidad para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, hay pocas experiencias industriales en este campo. Investigaciones recientes a través de simulaciones han explorado una variedad de opciones para su producción, proporcionando datos técnicos, económicos y ambientales que se detallan en este capítulo.

8.1 Análisis técnico/económico y ambiental de la producción de metanol

8.1.1 Análisis técnico

Según las simulaciones revisadas, las plantas tienen un tamaño moderado y producen aproximadamente 1.000t/día de metanol. Sin embargo, el estudio de Nyári et al. (2020) destaca al simular una producción de 5.000t/día, superando este rango.

Todas las simulaciones emplearon el mismo catalizador, Cu/ZnO/Al₂O₃, con la adición de Zr en el caso de Nyári et al. (2020), como se mencionó en capítulos anteriores, es el catalizador más utilizado a nivel comercial. Todas las simulaciones se encuentran dentro del rango considerado ideal para la reacción, presiones entre 50-100 bar y temperaturas entre 200-300 °C.

En términos de eficiencia energética y reducción de emisiones, la simulación de Pérez-Fortes et al. (2016), emplea una planta de MeOH que utiliza gases de purga para aprovechar su valor calorífico, lo que reduce el consumo de electricidad en un 46 %. La conversión de CO₂ en el reactor catalítico es del 22 %, mientras que la conversión total alcanza el 94 %. La simulación realizada por Nyári et al. (2020), tiene una eficiencia de conversión de CO₂ a MeOH del 65,8 % y una eficiencia energética del 84 %, la más alta registrada hasta ahora, comparada con otras simulaciones. Este logro se atribuye a la excelente integración térmica entre las corrientes del proceso. Además, la cantidad de energía eléctrica es la más baja registrada, con solo 0,17MWh.

8.1.2 Análisis económico

Para evaluar la viabilidad financiera de un proyecto industrial, es necesario diferenciar los costos de capital (CAPEX) y los costos operativos (OPEX). Los análisis desglosados de CAPEX y OPEX en la producción de metanol (MeOH) se presentan a continuación.

Todos los costos iniciales necesarios para construir y poner en funcionamiento la planta de metanol a partir de CO₂ se incluyen en el CAPEX. En el estudio de Meunier et al. (2020), un total de 47,3 M€ fueron necesarios para equipar los procesos de captura y conversión de CO₂. El 37 % de este dinero se destina a las unidades de captura de CO₂ y el 63 % a las unidades de conversión. El equipo más costoso es el compresor, que representa el 41 % del CAPEX total del equipamiento. Se prevé una estimación de 438 M€ adicionales para los electrolizadores que no se consideraron en el primer cálculo, lo que aumenta significativamente el CAPEX total.

En la simulación de Nyári et al. (2020), el Costo de Capital (CAPEX) asciende a más de 382 M€. El monto se distribuye de manera equitativa durante los tres años de duración de la construcción de la planta. El CAPEX incluye otros gastos relacionados con la construcción y la puesta en marcha de la planta, además de los costos de los equipos y la infraestructura.

La Figura 31 muestra cómo se distribuye el CAPEX relacionado con la compra de equipos y los costes de inversión.

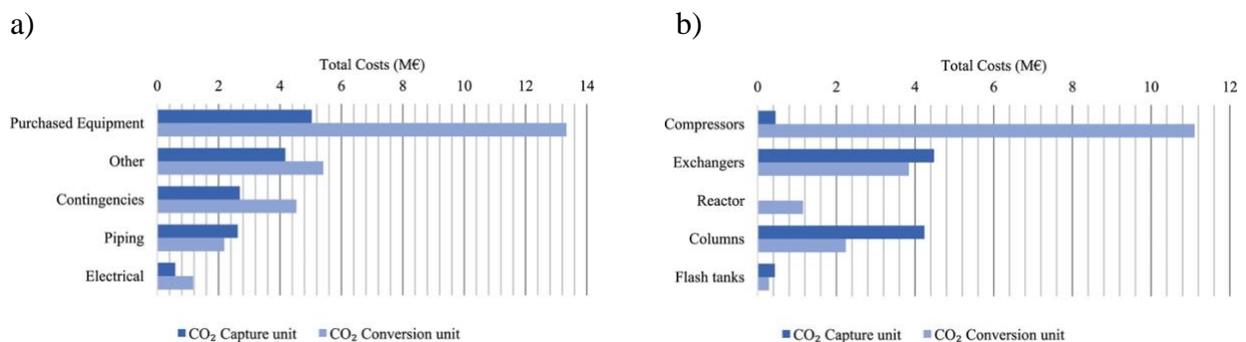


Figura 31- a) Costos totales de inversión de capital b) Costos totales de equipos instalados. Fuente: Meunier et al. (2020).

Los gastos necesarios para mantener la operación diaria después de la puesta en marcha de una planta de metanol se conocen como OPEX. Los ingresos clave derivados del proceso de producción de metanol a partir de CO₂ provienen principalmente de la venta del metanol como producto final. Por consiguiente, la viabilidad del proyecto está directamente vinculada al precio al que se venda el metanol en el mercado.

En el estudio de Pérez-Fortes et al. (2016), las ventas de metanol generan menos de 600 M€, mientras que el oxígeno como subproducto genera 278 M€, adicionales. Sin embargo, estos ingresos combinados no son suficientes para alcanzar el punto de equilibrio financiero. Se estima que, para lograr el equilibrio, el precio de venta del metanol debe duplicarse. Szima y Cormos (2018), encontraron que los ingresos de CO₂ y oxígeno, junto con la venta de metanol a 450 €/t, mejoran el balance económico del proyecto. Sin embargo, los ingresos de 556 €/t metanol no son suficientes para cubrir los costos de producción totales, que se estiman en 808 €/t. Su análisis sugiere que el precio de venta del metanol debería ajustarse a 496 €/t para alcanzar un Valor Actual Neto (VAN) igual a cero.

A pesar de su menor consumo en comparación con el CO₂, cuyo costo representa el 4 % (25 €/t), el hidrógeno (H₂) es el mayor contribuyente al OPEX, representando más del 94 % de los costos operativos anuales (Nyári et al., 2020). El precio inicial del H₂ en 2015 fue de 3.090 €/t. En 2020, experimentó una variación del -4,7 %, lo que resultó en un precio de 2.944,67 €/t (Pérez-Fortes et al., 2016).

Para evaluar la viabilidad económica del proceso, además del precio del hidrógeno, se deben considerar otros factores importantes. La electricidad, que es fundamental para el proceso, comenzó en 95,1 €/MWh en 2015, pero disminuyó ligeramente a 94,5 €/MWh en 2020 (Pérez-Fortes et al., 2016).

El agua necesaria para la refrigeración cuesta 0,03 €/t, proviniendo principalmente del sistema de agua a presión de la central eléctrica (Pérez-Fortes et al., 2016). Además, se deben tener en cuenta los costos específicos del agua de refrigeración para el tratamiento y eliminación de desechos, que

ascienden a 30 €/kg y 250 €/kg, respectivamente, así como un costo de eliminación de desechos de 10 €/kg (Szima & Cormos, 2018).

El tipo de proceso y el catalizador elegido determinan el costo del catalizador. Estos tienen un costo estimado de 95,24 €/kg (Pérez-Fortes et al., 2016) y según otra fuente, se estiman en 75 €/kg (Szima & Cormos, 2018).

Los estudios económicos muestran desafíos significativos para la producción del de metanol a partir de CO₂, los cuales muestran márgenes brutos negativos. Pérez-Fortes et al. (2016), reportaron un GM de -95 M€ y un Índice de Beneficio-Costo (BCR) de 0,6, indicando una incapacidad para generar suficientes ingresos para cubrir los costos de producción elevados. Esta situación se debe a los ingresos insuficientes provenientes la venta de metanol. Por otro lado, Szima & Cormos. (2018), reporta un GM de -28,77 M€. Esto se debe a los costos elevados de la electricidad necesaria para generar H₂.

La importancia de reducir los costos operativos y aumentar la eficiencia energética es crucial para garantizar la viabilidad económica del proyecto a largo plazo. La Tabla 10 muestra una comparación de parámetros entre una planta de metanol a base de CO₂ y una planta de metanol convencional. La principal ventaja de la planta de metanol a partir de CO₂ es que requiere menos agua, menos inversión y reduce las emisiones de CO₂. Sin embargo, los costos operativos son considerablemente más altos.

Tabla 10- Comparación entre CCUS y planta de síntesis de MeOH convencional.

Parámetros	Planta convencional	Planta de Pérez-Fortes et al.	Planta de Szima y Cormos.
Necesidades de electricidad (kWh/kg MeOH)	0,15	0,16	-0,06
Necesidades de agua (kg/kg MeOH)	90	26,39	1,73
Costes de capital específicos (€/kg MeOH *10³)	846,73	451,16	555,55
Costes operativos variables (€/kg MeOH *10³)	358,08	641,48	670,49
Costes operativos fijos (€/kg MeOH *10³)	42,84	24,57	115,03
Emisiones directas de CO₂ (kg/kg MeOH)	0,7	0,09	0,04
Emisiones indirectas de CO₂ (kg/kg MeOH)	0,07	0,13	0
Entrada de CO₂ (kg/kg MeOH)	–	1,46	1,41

8.1.3 Análisis ambiental

Según la evaluación ambiental de la producción de metanol, incluso si se produce a partir de energías renovables, el suministro de hidrógeno es el principal contribuyente en la mayoría de las categorías de impacto ambiental. Esta ruta alternativa muestra un gran potencial para reducir el agotamiento de recursos fósiles, especialmente cuando se compara con la producción convencional de metanol mediante reformado de metano con vapor. Además, el impacto en el cambio climático de la producción de biocombustibles a partir de CO₂ se reduce en más del 50 % en comparación con las emisiones asociadas con la producción convencional de metanol a partir de gas natural.

La conversión basada en CO₂ puede considerarse una alternativa viable para la producción de metanol y una oportunidad prometedora en el contexto global de la mitigación del cambio climático. Pérez-Fortes et al. (2016), logran una reducción de aproximadamente 2 tCO₂/tMeOH producida, lo que resulta en una reducción neta de emisiones de CO₂. Se espera que la construcción de múltiples plantas CCU (Captura y Utilización de Carbono) en Europa reduzca las emisiones netas de CO₂ en 2,71 MtCO₂/año. Su enfoque pone énfasis en el compromiso de reducir los efectos del cambio climático mediante el uso de tecnologías innovadoras y sostenibles.

También se examinan las emisiones indirectas del CO₂ (CO, NO_x, SO_x, COV), para comparar la producción de metanol tradicional a partir de gas de síntesis con la alternativa basada en CO₂ presentada en este estudio (ver Figura 32). Los resultados se comparan por tonelada de metanol y luego se normalizan al mayor valor de emisión. Las emisiones de CO y COV son similares en ambas opciones, pero las emisiones de NO_x y SO_x son menores en la producción de metanol basada en CO₂ en comparación con la producción convencional.

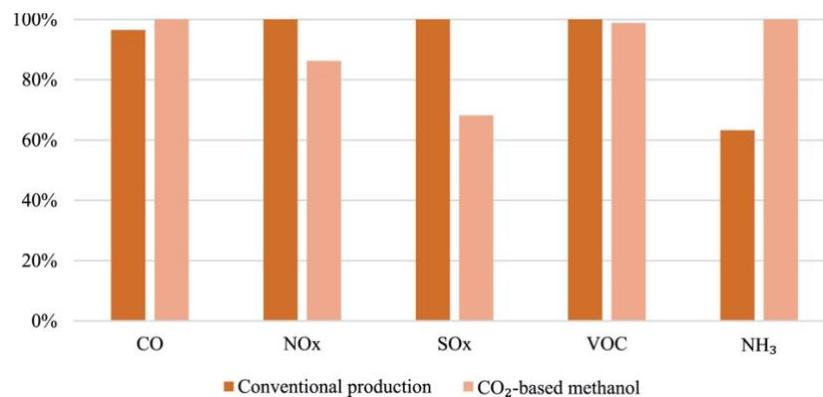


Figura 32- Comparación de las emisiones no relacionadas con CO₂ de la conversión de CO₂ estudiado y la producción convencional de metanol. Fuente: (Meunier et al., 2020).

8.2 Análisis técnico/económico de la producción industrial de dimetil éter (DME)

8.2.1 Análisis técnico

El proceso PtX emplea CO₂ capturado y H₂ generado mediante un electrolizador alimentado por energía renovable para la producción de DME, mediante reactores SEDMES. Este proceso logra un rendimiento de DME del 72,4 % y una selectividad de carbono hacia DME del 84,7 % tras optimizar las corrientes de reciclaje. Se obtiene una producción de DME 2.928,6 kg/h. (Skorikova et al., 2020).

Poto et al. (2023), compara la producción de DME entre un reactor de lecho convencional (PBR) y un reactor membrana (PBMR). El reactor de membrana MR se destaca por su eficiencia mejorada en la conversión de CO₂, logrando una conversión del 41 % y un rendimiento del 61 % en la producción de DME. Se obtiene una producción de DME 1.369 kg/h.

Ambas simulaciones emplearon el mismo catalizador, Cu/ZnO/Al₂O₃-HZSM-5, que, como se ha mencionado en capítulos anteriores, es el catalizador más utilizado a nivel comercial para la producción de DME.

En términos de eficiencia energética, Skorikova et al. (2020), recomienda que la investigación se centre en la reducción de costos del electrolizador PEM mediante mejoras en la eficiencia y el uso de materiales más económicos. Esto reduciría significativamente los costos operativos, además de mejorar la eficiencia energética del proceso. Por el contrario, Poto et al. (2023), destacan que, en comparación con el PBR, el PBMR utiliza un 64 % menos de H₂ por unidad de masa de DME producido (0,47 y 0,78 para el PBMR y el PBR, respectivamente), lo que indica una mayor eficiencia en la conversión de H₂, esto reduce el costo del H₂ y por tanto el impacto ambiental de su producción y transporte.

8.2.2 Análisis económico

En cuanto a los gastos, se distinguen el coste de capital (CAPEX) y el de operación (OPEX).

La planta de Skorikova et al. (2020), requiere una inversión total de 48 M€. Según un análisis detallado de la distribución del CAPEX, la producción de hidrógeno representa el 78 % del costo total de la instalación. Poto et al. (2023), compara el proceso convencional (PBR) y el proceso asistido por membranas de reacción (PBMR) para la producción de DME. El costo de equipos (PEC) para ambas tecnologías es similar, siendo 1.809 M€, para el proceso convencional y 1.802 M€, para el proceso asistido por MR, respectivamente. Los componentes de mayor costo en ambos procesos son compresores, intercambiadores de calor, torres de destilación y turbinas. El menor costo del proceso asistido por MR es su reducción del 45,9 % en el costo del reactor debido a la eliminación de una unidad de reacción.

Al igual que la síntesis de metanol, los ingresos clave derivados del proceso de producción de DME provienen principalmente de la venta del DME como producto final. Por consiguiente, la viabilidad del proyecto está directamente vinculada al precio al que se venda el DME en el mercado. Con un costo de producción de DME de 1,30 €/kg, el precio de mercado actual del DME es de alrededor de 0,56 €/kg, lo que indica que el costo de producción del DME de PtX es mayor que el precio de mercado del DME de origen fósil (Skorikova et al., 2020).

El principal factor impulsor del OPEX, es el costo de producción de hidrógeno, que es de aproximadamente 3,8 €/kg. Este monto incluye el costo de la electricidad y otros recursos necesarios para producir hidrógeno (Skorikova et al., 2020). Para la simulación de Poto et al. (2023), el hidrógeno (H₂) representa el 57,8 % del OPEX en el proceso tradicional y el 62,91 % en el proceso asistido por PBMR, con un valor de 2.945 €/t.

La electricidad es esencial en la producción de hidrógeno mediante electrolizador PEM, representando el 72 % del costo operativo (OPEX), con precios actuales son de 689,5 €/t. Por otro lado, el costo del CO₂, a 134,8 €/t, representa el 14 % del OPEX (Skorikova et al., 2020).

El valor del catalizador varía según el tipo de proceso y el catalizador elegido. En el proceso convencional, el catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃, con un precio de 95,2 €/t representa el 29,2 % del costo total. En contraste, en el proceso asistido por PBMR, el catalizador HZSM-5, con un valor de 22 €/t, contribuye el 22,8 % (Poto et al., 2023).

En las Tablas 11 y 12 se muestran los precios asumidos para los costos variables de operación, así como un desglose detallado de los factores que contribuyen a los costos de producción de DME utilizando la tecnología Power-to-X con SEDMES.

Tabla 11- Desglose de los factores que contribuyen a los costes de producción de DME con tecnología Power-to-X utilizando SEDMES. Fuente: Skorikova et al. (2020)

CAPEX	Coste €/t	OPEX	Coste €/t
Costos anuales de equipos instalados	240,8	Electricidad	689,5
Electrolizador	190,2	CO ₂	134,8
SEDMES reactores	45,3	Batería	71,8
Torre de destilación	5,3	Catalizador y adsorbente	0,2
Otros costos	107,2	Otros costos (servicios públicos y costos laborales)	56
Total CAPEX	348	Total OPEX	952,3
Costes de producción de DME (€/tDME)			1.300,20

Tabla 12- Precios asumidos para los costos variables de operación OPEX. Fuente: Poto et al. (2023)

OPEX	Precio	Unidades
H ₂ (red integrada de tuberías)	2.945	€/tonelada
CO ₂ (Emisiones de gases de escape)	33	€/tonelada
Electricidad	0,06	€/kWh
Agua de refrigeración	0,2	€/tonelada
Tratamiento de aguas residuales	0,4	€/tonelada
CuO/ZnO /Al ₂ O ₃	95,2	€/kg
HZSM-5	22	€/kg
Gas natural	0,036	€/kWh
Membrana de carbono soportada en aluminio	1.950	€/m ²
Metanol	390	€/tonelada

8.2.3 Análisis ambiental

El proceso PtX SEDMES utiliza energía renovable para producir hidrógeno a través de la electrólisis. Esto desempeña un papel importante en la reducción de las emisiones totales de carbono. El proceso de producción de hidrógeno utilizando fuentes de energía renovable reduce significativamente los efectos ambientales, en comparación con los métodos tradicionales que utilizan combustibles fósiles (Skorikova et al., 2020). En comparación con el reactor de lecho convencionales (PBR), el reactor de membrana (PBMR) reduce el consumo de hidrógeno en un 64 %, lo que mejora significativamente la eficiencia energética (Poto et al., 2023).

Estas tecnologías son eficientes en términos de energía, y pueden reducir significativamente las emisiones de CO₂ relacionadas con el consumo de combustible. La Figura 33a compara las emisiones directas de CO₂ en las plantas convencionales y asistidas por PBMR. Ambas plantas tienen emisiones directas de CO₂ similares, alrededor de 0,04 tCO₂/tDME, según el análisis de la huella de carbono. Las principales emisiones de indirectas CO₂ provienen de la generación de electricidad y vapor, que son significativamente menores en la planta asistida por PBMR. En

detalle, la planta asistida por PBMR tiene emisiones un 48,1 % más bajas de electricidad y un 25,3 % más bajas de vapor en comparación con la planta convencional.

La Figura 33b compara la huella de carbono de ambas tecnologías. La tecnología de hidrogenación de CO₂ reduce la huella de carbono en un 73-80 % en comparación con el proceso basado en combustibles fósiles. Esto indica que la producción de DME mediante la hidrogenación es mucho más sostenible ambientalmente, ya que emite menos CO₂. A pesar de que los procesos convencionales emiten alrededor de 0,71 t de CO₂/tDME y los procesos asistidos por PBRM emiten alrededor de 0,53 tCO₂/tDME, estas emisiones se vuelven insignificantes al considerar el CO₂ que se introduce en la planta, dado las tecnologías están diseñadas para utilizar CO₂.

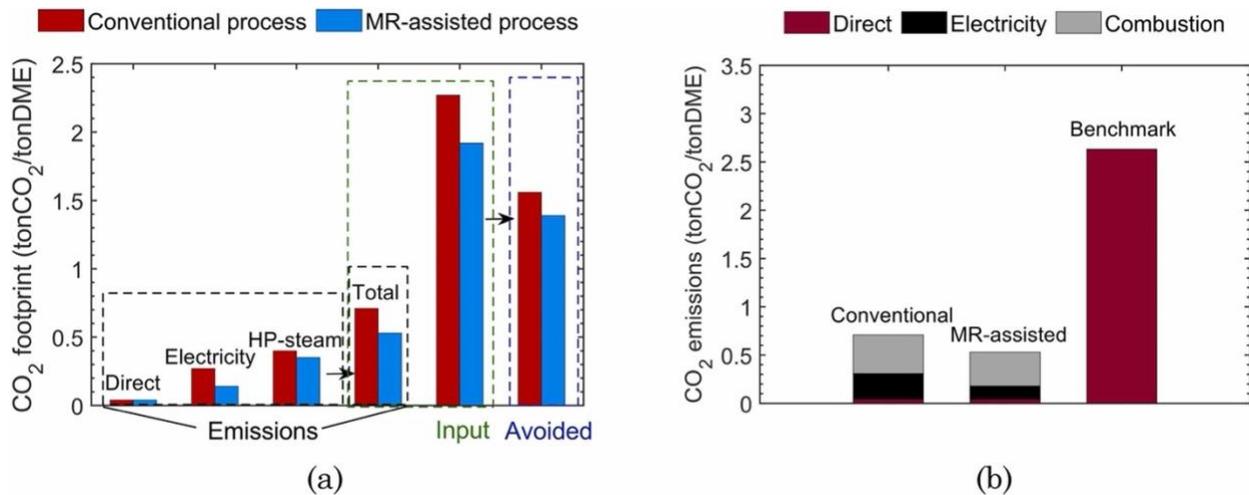


Figura 33- a) Emisiones de CO₂ del proceso de producción de DME de un solo paso convencional y asistido por PBMR (b) Emisiones de CO₂ del proceso convencional y asistido por PBMR en comparación con las emisiones de la producción de DME de referencia a partir de gas natural. Fuente: (Poto et al., 2023).

9. CAPTURA Y UTILIZACIÓN DEL CO₂. UN PILAR DE LA DESCARBONIZACIÓN

9.1 Estrategia europea para alcanzar la neutralidad climática en 2050

La ley Europea del Clima establece como meta del Pacto Verde Europeo, lograr neutralidad climática para la economía y la sociedad europea para el año 2050. Con esta ley se pretende:

- Para 2030, es necesario disminuir las emisiones netas de gases de efecto invernadero en al menos un 55 % en comparación con los niveles de 1990.
- Todos los países de la UE deben lograr emisiones netas de gases de efecto invernadero cero.
- Invertir en tecnologías verdes y proteger el medio ambiente.

Todas las políticas de la UE contribuyen a este objetivo, y a que todos los sectores de la economía y la sociedad tengan un papel en esta transición. (Ley Europea del Clima, s. f.).

Como se acordó en diciembre de 2019, España apoya el objetivo europeo de lograr la neutralidad climática para 2050. En enero de 2020, se declaró la Emergencia Climática y Ambiental a nivel nacional en respuesta al consenso científico sobre la urgencia de proteger el medio ambiente y la salud pública (Comisión Europea, 2020).

En relación con los objetivos fijados en la UE, el PNIEC concreta para España:

- 23 % de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) respecto a 1990.
- 42 % de energías renovables sobre el consumo total de energía final.
- 39,5 % de mejora de la eficiencia energética.
- 74 % de energías renovables en la generación eléctrica.

9.2 Captura y utilización de CO₂ en la legislación europea

El Panel Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC) subraya la importancia de la Captura y Almacenamiento de Carbono (CCS) y la Captura y Utilización de Carbono (CCU), en la mayoría de los escenarios de mitigación necesarios para limitar el aumento de temperatura a

1,5 °C. El análisis de la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA), indica que el ritmo actual de implementación de medidas de descarbonización a nivel mundial no será suficiente para alcanzar la reducción de emisiones necesaria para alcanzar el objetivo de 1,5 °C.

Para alcanzar emisiones netas cero para 2050, es necesario reducir las emisiones de CO₂ en 36,9 Gt/a, de las cuales más del 60 % deben provenir de la industria y las fuentes de energía eléctrica y térmica. La captura de CO₂, aplicada tanto a la transformación de combustibles fósiles como de biomasa, juega un papel fundamental para lograr estas reducciones.

La CCS y la CCU contribuyen a la descarbonización de cuatro maneras distintas, no excluyentes entre sí. Estos son los casos de CCS:

1. Reducir las emisiones de las instalaciones existentes mediante el uso de centrales térmicas, ciclos combinados e instalaciones industriales con vida útil remanente. Esto evita la destrucción de capital.
2. Las CCS es actualmente la única solución para reducir las emisiones de la fabricación de cemento y una opción de transición para descarbonizar la producción de acero y productos químicos.
3. Producción de hidrógeno con bajas emisiones de carbono, una alternativa viable y técnica para obtener hidrógeno con bajas emisiones de carbono.
4. Emisiones negativas a través de BECCS ((Bioenergía con Captura y Almacenamiento de Carbono) y DACCS (Captura Directa de Aire y Almacenamiento de Carbono), la UE puede alcanzar la neutralidad de emisiones para 2050 mediante el almacenamiento indefinido de CO₂.

Por su parte, en la CCU se destacan:

1. Convertir hidrógeno renovable en metano sintético para añadirlo a la red de gas natural.
2. La producción de combustibles sintéticos (e-fuels) a través de la síntesis Fischer-Tropsch (F-T) con CO₂ no fósil, es posiblemente la única alternativa viable actualmente para un transporte aéreo descarbonizado.

3. Creación de metanol para uso directo o para convertirlo en derivados (DME).
4. Fabricación de olefinas y aromáticos, que sirven como bases para adhesivos, resinas, plásticos y otros materiales.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, uno de los propósitos de la captura de CO₂ es permitir su transformación en diversos productos (CCU), como los combustibles. Idealmente, las emisiones de los combustibles pueden lograr una reducción máxima en un 50 %. Esto se debe a que las emisiones de CO₂ se evitan solo una vez en las tecnologías típicas: o se reducen las emisiones al capturar el CO₂ de la fuente emisora o se reducen las emisiones del producto final, pero no ambas simultáneamente.

Las CCU es una alternativa estratégica debido a que:

1. En el marco de la economía circular, ayudará a disminuir la demanda de materias primas y combustibles fósiles, fomentará la seguridad de suministro en la Unión Europea y disminuirá los efectos ambientales.
2. Es una herramienta efectiva para la descarbonización (similar a la CCS) sin requerir cambios significativos en las tecnologías de las industrias que emiten CO₂.
3. Permite el almacenamiento de electricidad renovable (Power to X, donde X puede ser metano, metanol, combustibles líquidos sintéticos o productos químicos intermedios).

Cualquier proceso industrial que implique la captura de carbono, debe tener en cuenta el consumo de energía y las emisiones de CO₂ que se generan en cada paso del proceso. Esto incluye el aumento del uso de combustibles fósiles, el aumento del uso de energía eléctrica, la producción de calor y los costos de transporte.

La utilización de CO₂ capturado en la producción de productos permite realizar un balance energético y una evaluación de la huella de carbono para el conjunto de procesos que producen productos como metanol y DME. Estas rutas se conocen como "Power to X". La Figura 34 muestra que el balance se centra en la cantidad de electricidad consumida y en la porción del contenido energético de esta que se incorpora al producto, que generalmente supera el 50 %.

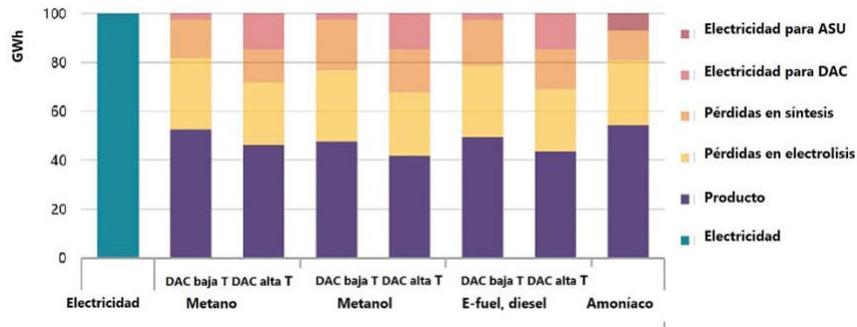


Figura 34 - Consumos de energía en la producción de combustibles y materias primas vía DAC con H2 electrolítico. Fuente: Galeano y Rubia (2022).

A través del 7PM/Horizonte 2020, la UE financió 61 proyectos de tecnologías CCU desde 2008 hasta 2018, con un presupuesto de 243 M€. Varios proyectos de captura y uso de CO₂ (CCU) están actualmente en marcha en Europa (ver Figura 35), algunos de los cuales se han mencionado anteriormente. La planta de producción de metanol de Carbon Recycling International es un ejemplo notable.

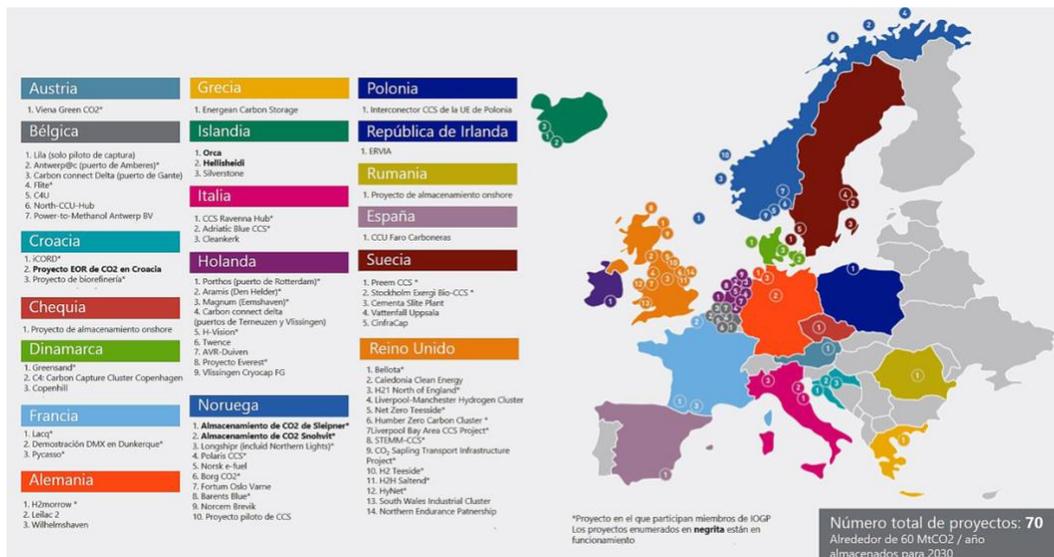


Figura 35 - Instalaciones de CCUS existentes y previstas en la Unión Europea. Fuente: Galeano y Rubia (2022).

10. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- La ciencia del carbono verde ha adquirido relevancia crucial para abordar los desafíos ambientales y reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Este campo de estudio se centra en cómo procesar, utilizar y reciclar eficientemente los recursos de carbono, cerrando así el ciclo del carbono y reduciendo la huella de carbono a nivel mundial.
- La tecnología de Captura y Utilización de Carbono (CCU) surge como una alternativa a la Captura y Almacenamiento de Carbono (CCS), porque reduce las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y recicla el CO₂ convirtiéndolo en materia prima para producir combustibles, productos químicos y materiales sólidos.
- La CCU transforma el CO₂ en productos útiles como metanol, urea, carbonatos, ácidos carboxílicos, polímeros, entre otros, mediante procesos termocatalíticos, electrocatalíticos y fotocatalíticos.
- La catálisis heterogénea ha demostrado ser particularmente efectiva en la hidrogenación de CO₂ para la producción de alcoholes como el metanol y éteres como el dimetil éter (DME). Estos productos no solo ofrecen una alternativa viable a los combustibles fósiles en diversos usos, sino que también proporcionan una vía sostenible para la producción de productos químicos y energéticos.
- Los avances en diversas investigaciones han demostrado la viabilidad técnica de estos procesos mediante el estudio detallado de la catálisis para la conversión de CO₂ y el desarrollo de catalizadores específicos.
- En la síntesis del metanol, se destacan los catalizadores basados en cobre, metales nobles, bimetalicos, compuestos intermetálicos y óxidos híbridos, que mejoran la eficiencia y la selectividad de la conversión de CO₂ a metanol.

- Para el DME se destaca el desarrollo de catalizadores heterogéneos híbridos/bifuncionales, que parecen ser prometedores para lograr en un futuro la viabilidad del proceso de obtención de DME a partir de hidrogenación de CO₂.
- Investigaciones recientes han utilizado simulaciones para proporcionar información técnica, económica y ambiental que subraya la importancia y viabilidad comercial de estas tecnologías en entornos industriales, a pesar de las limitadas experiencias industriales en este campo.
- La captura y el uso del CO₂ se posiciona como un componente clave para alcanzar el objetivo de reducir las emisiones globales de gases de efecto invernadero. Este enfoque está estrechamente relacionado con las estrategias establecidas para alcanzar la neutralidad climática en 2050, especialmente destacadas en la normativa europea. Además, de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, estas iniciativas buscan reciclar el CO₂ transformándolo en un recurso valioso para la producción sostenible de energía y productos químicos.
- Es fundamental continuar desarrollando y aplicando tecnologías que optimicen la captura y utilización del CO₂ a medida que avanzamos hacia un futuro más sostenible con impactos positivos en el medio ambiente y la economía global.

CONCLUSIONS

- The science of green carbon has gained crucial relevance in addressing environmental challenges and reducing the dependence on fossil fuels. This field of study focuses on efficiently processing, using, and recycling carbon resources, thereby closing the carbon cycle and reducing the global carbon footprint.
- Carbon Capture and Utilization (CCU) technology emerges as an alternative to Carbon Capture and Storage (CCS) by reducing greenhouse gas (GHG) emissions and recycling CO₂ into raw materials for producing fuels, chemicals, and solid materials.
- CCU transforms CO₂ into useful products such as methanol, urea, carbonates, carboxylic acids and polymers, among others, through thermocatalytic, electrocatalytic, and photocatalytic processes.
- Heterogeneous catalysis has proven particularly effective in hydrogenating CO₂ to produce alcohols such methanol and ethers like as dimethyl ether (DME). These products not only offer a viable alternative to fossil fuels in various applications but also provide a sustainable pathway for chemical and energy production.
- Advancements in various research efforts have demonstrated the technical feasibility of these processes through detailed studies of catalysis for CO₂ conversion and the development of specific catalysts.
- In methanol synthesis, catalysts based on copper, noble metals, bimetallics, intermetallic compounds, and hybrid oxides have shown improved efficiency and selectivity in converting CO₂ to methanol.
- For DME production, the development of hybrid/bifunctional heterogeneous catalysts appears promising for achieving future viability in the CO₂ hydrogenation process to obtain DME.

- Recent research has utilized simulations to provide technical, economic, and environmental insights that underscore the importance and commercial viability of these technologies in industrial settings, despite limited industrial experience in this field.
- CO₂ capture and utilization are positioned as key components to achieving the goal of reducing global greenhouse gas emissions. This approach is closely aligned with strategies aimed at achieving climate neutrality by 2050, particularly emphasized in European regulations. In addition to reducing greenhouse gas emissions, these initiatives aim to recycle CO₂ into a valuable resource for sustainable energy and chemical production.
- Continued development and application of technologies optimizing CO₂ capture and utilization are essential as we move towards a more sustainable future, with positive impacts on the environment and the global economy.

11. BIBLIOGRAFÍA

- AEMET y OECC (2021). Cambio Climático: Bases Físicas. Guía Resumida del Sexto Informe de Evaluación del IPCC. Grupo de Trabajo I.
- Aguayo, A. T., Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., & Bilbao, J. Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂. *Catalysis Today*. **2005**, 106(1-4), 265-270. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.144>
- Alharthi, A.I.; Din, I.U.; Alotaibi, M.A.; Bagabas, A.; Naeem, A.; Alkhalifa, A. (2022). Low temperature green methanol synthesis by CO₂ hydrogenation over Pd/SiO₂ catalysts in slurry reactor. *Chemistry Communications/Inorganic Chemistry Communications*, 142, 109688. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109688>
- Alper, E., & Orhan, O (2017). CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, 3(1), 109-126. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>
- Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J. N., Barteau, M. A., Beckman, E. J., Bell, A. T., Bercaw, J. E., Creutz, C., Dinjus, E., Dixon, D. A., Domen, K., DuBois, D. L., Eckert, J., Fujita, E., Gibson, D. H., Goddard, W. A., Goodman, D. W., Keller, J., Kubas, G. J.,...Tumas, W. (2001). Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges, and Opportunities. *Chemical Reviews*, 101(4), 953-996. <https://doi.org/10.1021/cr000018s>
- Ateka, A., Rodriguez-Vega, P., Ereña, J., Aguayo, A., & Bilbao, J (2022). A review on the valorization of CO₂. Focusing on the thermodynamics and catalyst design studies of the direct synthesis of dimethyl ether. *Fuel Processing Technology*, 233, 107310. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107310>
- Bahruji, H., Armstrong, R. D., Esquiús, J. R., Jones, W., Bowker, M., & Hutchings, G. J. Hydrogenation of CO₂ to Dimethyl Ether over Brønsted Acidic PdZn Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2018**, 57(20), 6821-6829. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00230>
- Bahruji, H., Razak, S. A., Mahadi, A. H., Prasetyoko, D., Sholehah, N. A., & Jiao, Y. PdZn on ZSM-5 nanoparticles for CO₂ hydrogenation to dimethyl ether: comparative in situ analysis with Pd/TiO₂ and PdZn/TiO₂. *Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis*. **2022**, 135(6), 2973-2991. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02307-6>
- Bonura, G., Cannilla, C., Frusteri, L., & Frusteri, F. The influence of different promoter oxides on the functionality of hybrid CuZn-ferrierite systems for the production of DME from CO₂-H₂ mixtures. *Applied Catalysis. A, General*. **2017**, 544, 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.010>

- Bonura, G., Cannilla, C., Frusteri, L., Mezzapica, A., & Frusteri, F. DME production by CO₂ hydrogenation: Key factors affecting the behaviour of CuZnZr/ferrierite catalysts. *Catalysis Today*. **2017**, 281, 337-344. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.057>
- Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Mezzapica, A., Spadaro, L., Arena, F., & Frusteri, F. Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. *Catalysis Today*. **2014**, 228, 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.017>
- Bonura, G., Cordaro, M., Spadaro, L., Cannilla, C., Arena, F., & Frusteri, F. Hybrid Cu–ZnO–ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis. B, Environmental*. **2013**, 140-141, 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.048>
- Bonura, G., Todaro, S., Frusteri, L., Majchrzak-Kucęba, I., Wawrzyńczak, D., Pászti, Z., Tálas, E., Tompos, A., Ferenc, L., Solt, H., Cannilla, C., & Frusteri, F. (2021). Inside the reaction mechanism of direct CO₂ conversion to DME over zeolite-based hybrid catalysts. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 294, 120255. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120255>
- Cai, Z.; Dai, J.; Li, W.; Tan, K.B.; Huang, Z.; Zhan, G.; Huang, J.; Li, Q. (2020). Pd supported on MIL-68 (In)-derived In₂O₃ nanotubes as superior catalysts to boost CO₂ hydrogenation to methanol. *ACS Catalysis*, 10, 13275–13289. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03372>
- Cara, C., Secci, F., Lai, S., Mameli, V., Skrodczky, K., Russo, P. A., Ferrara, F., Rombi, E., Pinna, N., Mureddu, M., & Cannas, C. (2022). On the design of mesostructured acidic catalysts for the one-pot dimethyl ether production from CO₂. *Journal Of CO₂ Utilization*, 62, 102066. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102066>
- CarbonNext Consortium (2017). Report on fully and intensified value chain concepts for process selection. Recuperado de: https://carbonnext.eu/Deliverables/_/D2.1_%20Value_%20Chains%2031%2010%202017.pdf
- Chen, K.; Fang, H.; Wu, S.; Liu, X.; Zheng, J.; Zhou, S.; Duan, X.; Zhuang, Y.; Tsang, S.C.E.; Yuan, Y. (2019). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu–LaOx interfaces. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 251, 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.059>
- Cherevotan, A.; Raj, J.; Dheer, L.; Roy, S.; Sarkar, S.; Das, R.; Vinod, C.P.; Xu, S.; Wells, P.; Waghmare, U.V. (2021). Operando generated ordered heterogeneous catalyst for the selective conversion of CO₂ to methanol. *ACS Energy Letters*, 6, 509–516. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c02614>

- Chiang, P., & Pan, S. (2017). Carbon Dioxide Mineralization and Utilization. En *Springer eBooks*.
<https://doi.org/10.1007/978-981-10-3268-4>
- Chiang, P., & Pan, S. (2017). Carbon Dioxide Mineralization and Utilization. En *Springer eBooks*.
<https://doi.org/10.1007/978-981-10-3268-4>
- Choi, E.J.; Lee, Y.H.; Lee, D.-W.; Moon, D.-J.; Lee, K.-Y. (2017). Hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd–Cu/CeO₂ catalysts. *Molecular Catalysis*, 434, 146–153.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.02.005>
- Collins, S.E.; Baltanás, M.A.; Delgado, J.J.; Borgna, A.; Bonivardi, A.L. (2021). CO₂ hydrogenation to methanol on Ga₂O₃-Pd/SiO₂ catalysts: Dual oxide-metal sites or (bi) metallic surface sites? *Catalysis Today*, 381, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.048>
- Comisión Europea. (2020). *Estrategia a largo plazo para una economía próspera, moderna, competitiva y climáticamente neutra para 2050* [PDF]. Recuperado de https://ec.europa.eu/clima/sites/its/its_es_es.pdf
- Cui, X., Yan, W., Yang, H., Shi, Y., Xue, Y., Zhang, H., Niu, Y., Fan, W., & Deng, T. Preserving the Active Cu–ZnO Interface for Selective Hydrogenation of CO₂ to Dimethyl Ether and Methanol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021, 9(7), 2661-2672.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07258>
- Cui, Z.; Meng, S.; Yi, Y.; Jafarzadeh, A.; Li, S.; Neyts, E.C.; Hao, Y.; Li, L.; Zhang, X.; Wang, X. (2022). Plasma-Catalytic Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation over a Supported Cu Cluster Catalyst: Insights into the Reaction Mechanism. *ACS Catalysis*, 12(2), 1326–1337.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04678>
- Dasireddy, V.D.; Likozar, B. (2019). The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. *Renewable Energy*, 140, 452–460.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.073>
- Dasireddy, V.D.; Štefančič, N.S.; Huš, M.; Likozar, B. (2018). Effect of alkaline earth metal oxide (MO) Cu/MO/Al₂O₃ catalysts on methanol synthesis activity and selectivity via CO₂ reduction. *Fuel*, 233, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.046>
- Diez-Ramirez, J.; Dorado, F.; de la Osa, A.R.; Valverde, J.L.; Sánchez, P. (2017). Hydrogenation of CO₂ to methanol at atmospheric pressure over Cu/ZnO catalysts: Influence of the calcination, reduction, and metal loading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (8), 1979–1987.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04662>

- Duma, Z.G.; Dyosiba, X.; Moma, J.; Langmi, H.W.; Louis, B.; Parkhomenko, K.; Musyoka, N.M. (2022). Thermocatalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol Using Cu-ZnO Bimetallic Catalysts Supported on Metal–Organic Frameworks. *Catalysts*, 12, 401. <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/4/401>
- Estevez, R., Aguado-Deblas, L., Bautista, F. M., López-Tenllado, F. J., Romero, A. A., & Luna, D. (2022). A Review on Green Hydrogen Valorization by Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Captured CO₂ into Value-Added Products. *Catalysts*, 12(12), 1555. <https://doi.org/10.3390/catal12121555>
- Estevez, R., Aguado-Deblas, L., Bautista, F. M., López-Tenllado, F. J., Romero, A. A., & Luna, D. (2022). A Review on Green Hydrogen Valorization by Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Captured CO₂ into Value-Added Products. *Catalysts*, 12(12), 1555. <https://doi.org/10.3390/catal12121555>
- Frusteri, F., Migliori, M., Cannilla, C., Frusteri, L., Catizzone, E., Aloise, A., Giordano, G., & Bonura, G. Direct CO₂ -to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield. *Journal Of CO₂ Utilization*. **2017**, 18, 353-361. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.030>
- Galeano, V. J. C., & Rubia, B. N. (2022). La captura de CO₂. *Un pilar indispensable de la descarbonización*. Dialnet. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=8536312>
- Ghosh, A., Nag, D., Chatterjee, R., Singha, A., Dash, P. S., Chowdhury, B., & Bhaumik, A. (2023). CO₂ to Dimethyl ether (DME): Structural and Functional Insights of Hybrid Catalysts. *Catalysis Science & Technology*. <https://doi.org/10.1039/d3cy01497e>
- Ghosh, A., Nag, D., Chatterjee, R., Singha, A., Dash, P. S., Chowdhury, B., & Bhaumik, A. (2023). CO₂ to Dimethyl ether (DME): Structural and Functional Insights of Hybrid Catalysts. *Catalysis Science & Technology*. <https://doi.org/10.1039/d3cy01497e>
- Global Leader in Carbon Capture and Utilization & Emethanol*. (2024). CRI - Carbon Recycling International. <https://carbonrecycling.com/>
- Grabow, L.C.; & Mavrikakis, M. (2011). Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation. *ACS Catalysis*, 1, 365–384. <https://doi.org/10.1021/cs200055d>
- Gulzar, A., Gulzar, A., Ansari, M. B., He, F., Gai, S., & Yang, P (2020). Carbon dioxide utilization: A paradigm shift with CO₂ economy. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100013. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100013>

- Ham, H., Baek, S. W., Shin, C., & Bae, J. W. Roles of Structural Promoters for Direct CO₂ Hydrogenation to Dimethyl Ether over Ordered Mesoporous Bifunctional Cu/M–Al₂O₃ (M=Ga or Zn). *ACS Catalysis*. **2018**, 9(1), 679-690. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04060>
- Han, Z.; Tang, C.; Sha, F.; Tang, S.; Wang, J.; Li, C. (2021). CO₂ hydrogenation to methanol on ZnO-ZrO₂ solid solution catalysts with ordered mesoporous structure. *Journal Of Catalysis*, 396, 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.02.024>
- Hartadi, Y., Widmann, D., & Behm, R. J. (2016). Methanol formation by CO₂ hydrogenation on Au/ZnO catalysts – Effect of total pressure and influence of CO on the reaction characteristics. *Journal Of Catalysis*, 333, 238-250. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.11.002>
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03324>
- Huang C-H, Tan C-S (2014). A review: CO₂ utilization. *Aerosol Air Qual Res*. 14, 480–499. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.10.0326>
- Huang, C.; Wen, J.; Sun, Y.; Zhang, M.; Bao, Y.; Zhang, Y.; Liang, L.; Fu, M.; Wu, J.; Ye, D. (2019). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO plate model catalyst: Effects of reducing gas induced Cu nanoparticle morphology. *Chemical Engineering Journal*, 374, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.123>
- IEA (2019). *Putting CO₂ to Use*. IEA, Paris. Recuperado de: <https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use>
- IEA (2020), *CCUS in Clean Energy Transitions*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions>, Licence: CC BY 4.0
- International Renewable Energy Agency. (IRENA). (2021). *Innovation outlook: Renewable methanol*. Recuperado de: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf
- Jarabo Friedrich, F. (2001). *Conceptos básicos de cinética química aplicada*. ARTE Comunicación Visual, S.L.
- Jiang, F.; Wang, S.; Liu, B.; Liu, J.; Wang, L.; Xiao, Y.; Xu, Y.; Liu, X. (2020). Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/CeO₂ catalysts. *ACS Catalysis*, 10, 11493–11509.

- Jiang, H.; Lin, J.; Wu, X.; Wang, W.; Chen, Y.; Zhang, M. (2020). Efficient hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd/In₂O₃/SBA-15 catalysts. *Journal Of CO₂ Utilization*, 36, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.10.013>
- Jiang, X.; Jiao, Y.; Moran, C.; Nie, X.; Gong, Y.; Guo, X.; Walton, K.S.; Song, C. (2018). CO₂ hydrogenation to methanol on Pd-Cu bimetallic catalysts with lower metal loadings. *Catalysis Communications*, 118, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.09.006>
- Jiang, X.; Nie, X.; Wang, X.; Wang, H.; Koizumi, N.; Chen, Y.; Guo, X.; Song, C. (2019). Origin of Pd-Cu bimetallic effect for synergetic promotion of methanol formation from CO₂ hydrogenation. *Journal Of Catalysis*, 369, 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.001>
- Kakumoto, T.; Watanabe, T. (1997). A theoretical study for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Catalysis Today*, 36, 39–44. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(96\)00194-0](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(96)00194-0)
- Kanjanasontorn, N., Permsirivanich, T., Numpilai, T., Witoon, T., Chanlek, N., Niamlaem, M., Warakulwit, C., & Li Mtrakul, J. Structure–Activity Relationships of Hierarchical Meso–Macroporous Alumina Supported Copper Catalysts for CO₂ Hydrogenation: Effects of Calcination Temperature of Alumina Support. *Catalysis Letters*. **2016**, 146(10), 1943-1955. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1849-8>
- Khobragade, R.; Roškarič, M.; Žerjav, G.; Košiček, M.; Zavašnik, J.; Van de Velde, N.; Jerman, I.; Tušar, N.N.; Pintar, A. (2021). Exploring the effect of morphology and surface properties of nanoshaped Pd/CeO₂ catalysts on CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis*, 627, 118394. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118394>
- Krim, K., Sachse, A., Valant, A. L., Pouilloux, Y., & Hocine, S. One Step Dimethyl Ether (DME) Synthesis from CO₂ Hydrogenation over Hybrid Catalysts Containing Cu/ZnO/Al₂O₃ and Nano-Sized Hollow ZSM-5 Zeolites. *Catalysis Letters*. **2022**, 153(1), 83-94. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03949-w>
- Kubas, D., Beck, J. M., Kasisari, E., Schätzler, T., Becherer, A., Fischer, A., & Krossing, I. (2023). From CO₂ to DME: Enhancement through Heteropoly Acids from a Catalyst Screening and Stability Study. *ACS Omega*, 8(17), 15203-15216. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00149>
- Kubas, D., Beck, J. M., Kasisari, E., Schätzler, T., Becherer, A., Fischer, A., & Krossing, I. (2023). From CO₂ to DME: Enhancement through Heteropoly Acids from a Catalyst Screening and Stability Study. *ACS Omega*, 8(17), 15203-15216. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00149>

- Kubas, D., Semmel, M., Salem, O., & Krossing, I. (2023). Is Direct DME Synthesis Superior to Methanol Production in Carbon Dioxide Valorization? From Thermodynamic Predictions to Experimental Confirmation. *ACS Catalysis*, 13(6), 3960-3970. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c06207>
- L'hospital, V., Angelo, L., Zimmermann, Y., Parkhomenko, K., & Roger, A. (2021). Influence of the Zn/Zr ratio in the support of a copper-based catalyst for the synthesis of methanol from CO₂. *Catalysis Today*, 369, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.018>
- Laudenschleger, D.; Ruland, H.; Muhler, M. (2020). Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Nature Communications*, 11(1), 3898. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17631-5>
- Lei, H.; Zheng, R.; Liu, Y.; Gao, J.; Chen, X.; Feng, X. (2019). Cylindrical shaped ZnO combined Cu catalysts for the hydrogenation of CO₂ to methanol. *RSC Advance*, 9(24), 13696–13704. <https://doi.org/10.1039/c9ra00658c>
- Ley europea del clima.* (s. f.). Climate Action. https://climate.ec.europa.eu/eu-action/european-climate-law_es
- Li, S.; Wang, Y.; Yang, B.; Guo, L. (2019). A highly active and selective mesostructured Cu/AlCeO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis. A, General*, 571, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.008>
- Liu, Z., An, X., Song, M., Wang, Z., Wei, Y., Mintova, S., Giordano, G., & Yan, Z., Dry gel assisting crystallization of bifunctional CuO–ZnO–Al₂O₃/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation. *Biomass & Bioenergy*. **2022**, 163, 106525. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106525>
- Loy, A. C. M., Ng, W. L., & Bhattacharya, S. (2024). Advanced characterization techniques for the development of Subatomic scale catalysts: One step closer to industrial scale fabrication. *Materials Today Catalysis*, 4, 100033. <https://doi.org/10.1016/j.Mtcata.2023.100033>
- Lu, Z.; Sun, K.; Wang, J.; Zhang, Z.; Liu, C. (2020). A highly active Au/In₂O₃-ZrO₂ catalyst for selective hydrogenation of CO₂ to methanol. *Catalysts*, 10(11), 1360. <https://doi.org/10.3390/catal10111360>
- Matsushita, T., Haganuma, T., Fujita, D., & Inc, M. C. (2013). *US20130237618A1 - Process for producing methanol - Google Patents.* <https://patents.google.com/patent/US20130237618A1/en>
- Meunier, N., Chauvy, R., Mouhoubi, S., Thomas, D., & De Weireld, G. (2020). Alternative production of methanol from industrial CO₂. *Renewable Energy*, 146, 1192-1203. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>

- Mission Innovation. (2018). *Accelerating breakthrough innovation in carbon capture, utilization, and storage*. U.S Department Of Energy. <https://mission-innovation.net/wp-content/uploads/2018/09/Accelerating-Breakthrough-Innovation-in-Carbon-Capture-Utilization-and-Storage-0.pdf>
- Mondal, U., & Yadav, G. D. (2022). Direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over a highly active, selective and stable catalyst containing Cu–ZnO–Al₂O₃/Al–Zr(1 : 1)-SBA-15. *Reaction Chemistry & Engineering*, 7(6), 1391-1408. <https://doi.org/10.1039/d2re00025c>
- Mota, N., Ordoñez, E. M., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., & Navarro, R. M. (2021). Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂: Recent Advances in Bifunctional/Hybrid Catalytic Systems. *Catalysts*, 11(4), 411. <https://doi.org/10.3390/catal11040411>
- Niamnuy, C., Prapaitrakul, P., Panchan, N., Seubsai, A., Witoon, T., Devahastin, S., & Chareonpanich, M. Synthesis of Dimethyl Ether via CO₂ Hydrogenation: Effect of the Drying Technique of Alumina on Properties and Performance of Alumina-Supported Copper Catalysts. *ACS Omega*. **2020**, 5(5), 2334-2344. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03713>
- Nie, X.; Jiang, X.; Wang, H.; Luo, W.; Janik, M.J.; Chen, Y.; Guo, X.; Song, C. (2018). Mechanistic understanding of alloy effect and water promotion for Pd-Cu bimetallic catalysts in CO₂ hydrogenation to methanol. *ACS Catalysis*, 8, 4873–4892. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04150>
- Nyári, J., Magdeldin, M., Larmi, M., Järvinen, M., & Santasalo-Aarnio, A. (2020). Techno-economic barriers of an industrial-scale methanol CCU-plant. *Journal Of CO₂ Utilization*, 39, 101166. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101166>
- Oberon Fuel's Maverick Innovation Center*. (s. f.). Oberon Fuels. <https://www.oberonfuels.com/maverick-innovation-center>
- OECC (2015). Cambio Climático: Mitigación. Guía Resumida del Quinto informe de Evaluación del IPCC. Grupo de Trabajo III.
- OECC (2022). Mitigación del cambio climático. Guía Resumida del Sexto informe de Evaluación del IPCC. Grupo Trabajo III.
- Ojelade, O.A.; Zaman, S.F.; Daous, M.A.; Al-Zahrani, A.A.; Malik, A.S.; Driss, H.; Shterk, G.; Gascon, J. (2019). Optimizing Pd: Zn molar ratio in PdZn/CeO₂ for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis. A, General*, 584, 117185. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117185>

- Olah, G. A., Goeppert, A., & Prakash, G. K. S. (2008). Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *Journal Of Organic Chemistry*, 74(2), 487-498. <https://doi.org/10.1021/jo801260f>
- Ouyang, B.; Tan, W.; Liu, B. (2017). Morphology effect of nanostructure ceria on the Cu/CeO₂ catalysts for synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation. *Catalysis. Communications*, 95, 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.03.005>
- Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J. C., Boulamanti, A., & Tzimas, E. (2016). Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy*, 161, 718-732. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>
- Poto, S., Vink, T., Oliver, P., Gallucci, F., & D'Angelo, M. F. N. (2023). Techno-economic assessment of the one-step CO₂ conversion to dimethyl ether in a membrane-assisted process. *Journal Of CO₂ Utilization*, 69, 102419. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102419>
- Qi, T.; Zhao, Y.; Chen, S.; Li, W.; Guo, X.; Zhang, Y.; Song, C. (2021). Bimetallic metal organic framework-templated synthesis of a Cu-ZnO/Al₂O₃ catalyst with superior methanol selectivity for CO₂ hydrogenation. *Molecular Catalysis*, 514, 111870. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468823121004879>
- Qiu, R.; Ding, Z.; Xu, Y.; Yang, Q.; Sun, K.; Hou, R. (2021). CuPd bimetallic catalyst with high Cu/Pd ratio and its application in CO₂ hydrogenation. *Applied Surface Science*, 544, 148974. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.148974>
- Rasteiro, L.F.; De Sousa, R.A.; Vieira, L.H.; Ocampo-Restrepo, V.K.; Verga, L.G.; Assaf, J.M.; Da Silva, J.L.; Assaf, E.M. (2022). Insights into the alloy-support synergistic effects for the CO₂ hydrogenation towards methanol on oxide-supported Ni₅Ga₃ catalysts: An experimental and DFT study. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 302, 120842. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120842>
- Ritchie, H., Rosado, P., & Roser, M. (2024). *Breakdown of carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions by sector*. Our World In Data. <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>
- Ritchie, H., Rosado, P., & Roser, M. (2024). *CO₂ emissions by fuel*. Our World In Data. <https://ourworldindata.org/emissions-by-fuel>

- Rui, N.; Wang, Z.; Sun, K.; Ye, J.; Ge, Q.; Liu, C.-J. (2017). CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: Effects of Pd and oxygen vacancy. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 218, 488–497. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.069>
- Sagar, T.V.; Zavašnik, J.; Finšgar, M.; Novak Tušar, N.; Pintar, A. (2022). Evaluation of Au/ZrO₂ Catalysts Prepared via Postsynthesis Methods in CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Catalysts*, 12, 218. <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/2/218>
- Sharma, S.K.; Khan, T.S.; Singha, R.K.; Paul, B.; Poddar, M.K.; Sasaki, T.; Bordoloi, A.; Samanta, C.; Gupta, S.; Bal, R. (2021). Design of highly stable MgO promoted Cu/ZnO catalyst for clean methanol production through selective hydrogenation of CO₂. *Applied Catalysis. A, General*, 623, 118239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118239>
- Skorikova, G., Saric, M., Sluijter, S. N., Van Kampen, J., Sánchez-Martínez, C., & Boon, J. (2020). The Techno-Economic Benefit of Sorption Enhancement: Evaluation of Sorption-Enhanced Dimethyl Ether Synthesis for CO₂ Utilization. *Frontiers In Chemical Engineering*, 2. <https://doi.org/10.3389/fceng.2020.594884>
- Song, J.; Liu, S.; Yang, C.; Wang, G.; Tian, H.; Zhao, Z.-J.; Mu, R.; Gong, J. (2020). The role of Al doping in Pd/ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 263, 118367. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118367>
- Szima, S., & Cormos, C. (2018). Improving methanol synthesis from carbon-free H₂ and captured CO₂: A techno-economic and environmental evaluation. *Journal Of CO₂ Utilization*, 24, 555-563. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.007>
- Tada, S.; Oshima, K.; Noda, Y.; Kikuchi, R.; Sohmiya, M.; Honma, T.; Satokawa, S. (2019). Effects of Cu precursor types on the catalytic activity of Cu/ZrO₂ toward methanol synthesis via CO₂ hydrogenation. *Industrial Engineering. Chemistry. Research*, 58, 19434–19445. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03627>
- Tan, K. B., Tian, P., Zhang, X., Tian, J., Zhan, G., Huang, J., & Li, Q. Green synthesis of microspherical-confined nano-Pd/In₂O₃ integrated with H-ZSM-5 as bifunctional catalyst for CO₂ hydrogenation into dimethyl ether: A carbonized alginate templating strategy. *Separation And Purification Technology*. 2022, 297, 121559. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121559>
- Tang, Q., Hong, Q., & Liu, Z. (2009). CO₂ fixation into methanol at Cu/ZrO₂ interface from first principles kinetic Monte Carlo. *Journal Of Catalysis*, 263(1), 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.01.017>

- Wang, C.; Fang, Y.; Liang, G.; Lv, X.; Duan, H.; Li, Y.; Chen, D.; Long, M. (2021). Mechanistic study of Cu-Ni bimetallic catalysts supported by graphene derivatives for hydrogenation of CO₂ to methanol. *Journal Of CO₂ Utilization*, 49, 101542. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.10154>
- Wang, S., Mao, D., Guo, X., Wu, G., & Lu, G. Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO–TiO₂–ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts. *Catalysis Communications*. **2009**, 10(10), 1367-1370. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.02.001>
- Wang, X., Jeong, S. Y., Jung, H. S., Shen, D., Ali, M., Zafar, F., Chung, C., & Bae, J. W. Catalytic activity for direct CO₂ hydrogenation to dimethyl ether with different proximity of bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃ and ferrierite. *Applied Catalysis. B, Environmental*. **2023**, 327, 122456. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122456>
- Wang, Y.; Kattel, S.; Gao, W.; Li, K.; Liu, P.; Chen, J.G.; Wang, H. (2019). Exploring the ternary interactions in Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol. *Nature Communications*, 10, 1166. <https://www.nature.com/articles/s41467-019-09072-6>
- Wernicke, H., Plass, L., Y Schmidt, F. (2014). *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. Springer.
- Wu, C.; Lin, L.; Liu, J.; Zhang, J.; Zhang, F.; Zhou, T.; Rui, N.; Yao, S.; Deng, Y.; Yang, F. (2020). Inverse ZrO₂/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO₂ hydrogenation. *Nature Communications*., 11(1), 5767. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19634-8>
- Yang, Y., Evans, J. P., Rodríguez, J. A., White, M. G., & Liu, P. (2010). Fundamental studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu (111), Cu clusters, and Cu/ZnO (0001). *Physical Chemistry Chemical Physics/PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(33), 9909. <https://doi.org/10.1039/c001484b>
- Yang, Y., White, M. G., & Liu, P. (2011). Theoretical Study of Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on Metal-Doped Cu (111) Surfaces. *Journal Of Physical Chemistry. C./Journal Of Physical Chemistry. C*, 116(1), 248-256. <https://doi.org/10.1021/jp208448c>
- Yao, L.; Shen, X.; Pan, Y.; Peng, Z. (2019). Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal Of Catalysis*, 372, 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.021>
- Ye, J., Liu, C., Mei, D., & Ge, Q. (2013). Active Oxygen Vacancy Site for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on In₂O₃(110): A DFT Study. *ACS Catalysis*, 3(6), 1296-1306. <https://doi.org/10.1021/cs400132a>

- Yu, J.; Chen, G.; Guo, Q.; Guo, X.; Da Costa, P.; Mao, D. (2022). Ultrasmall bimetallic Cu/ZnOx nanoparticles encapsulated in UiO-66 by deposition–precipitation method for CO₂ hydrogenation to methanol. *Fuel*, 324, 12469. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124694>
- Yu, J.; Yang, M.; Zhang, J.; Ge, Q.; Zimina, A.; Pruessmann, T.; Zheng, L.; Grunwaldt, J.-D.; Sun, J. (2020). Stabilizing Cu⁺ in Cu/SiO₂ catalysts with a shattuckite-like structure boosts CO₂ hydrogenation into methanol. *ACS Catalysis*, 10(24), 14694–14706. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04371>
- Zafar, F., Rong, Z., Ali, M., Park, Y. M., Roh, H., Gao, X., Tian, J., & Bae, J. W. Unprecedented contributions of In₂O₃ promoter on ordered mesoporous Cu/Al₂O₃ for CO₂ hydrogenation to oxygenates. *Chemical Engineering Journal*. **2022**, 439, 135649. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135649>
- Zhao, Y., Yang, Y., Mims, C., Peden, C. H., Li, J., & Mei, D. (2011). Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu (111): Complex reaction network and the effects of H₂O. *Journal Of Catalysis*, 281(2), 199-211. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.012>
- Zhong, J., Yang, X., Wu, Z., Liang, B., Huang, Y., & Zhang, T. (2020b). State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol. *Chemical Society Reviews*, 49(5), 1385-1413. <https://doi.org/10.1039/c9cs00614a>
- Zhong, J., Yang, X., Wu, Z., Liang, B., Huang, Y., & Zhang, T. (2020). State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol. *Chemical Society Reviews*, 49(5), 1385-1413. <https://doi.org/10.1039/c9cs00614a>
- Zhu, J.; Ciolca, D.; Liu, L.; Parastaev, A.; Kosinov, N.; Hensen, E.J. (2021). Flame synthesis of Cu/ZnO–CeO₂ catalysts: Synergistic metal–support interactions promote CH₃OH selectivity in CO₂ hydrogenation. *ACS Catalysis*, 11(8), 4880–4892. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00131>