

CATALIZADORES FIBRILARES PARA LA OBTENCIÓN DE METANOL MEDIANTE HIDROGENACIÓN DE CO₂

R. Jiménez-Gómez, M.N. Rivas-Márquez, R. Ruiz -Rosas, **J.M. Rosas**, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga, España

jmrosas@uma.es

Palabras clave: Hidrogenación de CO₂, metanol, fibras de carbono, electrospinning.

Introducción

La obtención de metanol mediante la hidrogenación de CO₂ constituye una estrategia clave para la valorización de este gas de efecto invernadero, al tiempo que permite generar una molécula plataforma versátil para la síntesis de productos de alto valor añadido. Con el objetivo de potenciar aún más la sostenibilidad del proceso y mejorar las limitaciones en transferencia de masa y energía que presentan los catalizadores en forma granular, en este trabajo se desarrollan diferentes estrategias de preparación de sistemas catalíticos fibrilares submicrométricos de base carbonosa que contienen fases metálicas de Cu/ZnO, obtenidos por electrohilado de disoluciones de lignina.

Experimental

Los sistemas catalíticos se prepararon mediante electrohilado de una solución de lignina, seguido de un tratamiento de estabilización termo-oxidativa a 200 °C y carbonización en una atmósfera inerte. Las fases activas Cu/ZnO se incorporaron en una proporción másica de 3:2 con un porcentaje total teórico del 25 wt % utilizando distintas metodologías: i) Incorporación directa de los precursores de las fases activas en la solución de lignina, con una configuración básica de electrohilado, con carbonización a 400 °C (FC_22Cu_12Zn) ii) Impregnación húmeda de los precursores de las fases activas sobre submicrofibras de carbono previamente carbonizadas a 900 °C, seguida de la descomposición de los precursores a 400 °C (FC_6.4Cu_3Zn). Los catalizadores resultantes se evaluaron en la reacción de hidrogenación de CO₂ en un reactor de lecho fijo, operando a una presión de 30 bar, con una relación molar H₂/CO₂ de 3:1 y un caudal total de 75 mL/min, usando 400 mg de catalizador. El rango de temperatura empleada fue de 180 a 340 °C.

Resultados y discusión

La comparación entre ambos catalizadores, FC_22Cu_12Zn y FC_6.4Cu_3Zn, pone de manifiesto cómo el método de adición de las fases activas influye en sus propiedades catalíticas. El catalizador FC_6.4Cu_3Zn logra un mejor desempeño que FC_22Cu_12Zn, alcanzando aproximadamente un 20 % de conversión a 340 °C. Esta diferencia puede atribuirse a los efectos de la metodología empleada para obtener FC_6.4Cu_3Zn, que probablemente mejora la dispersión de las fases activas o la accesibilidad de los sitios catalíticos. El catalizador con menor contenido de Cu y Zn (FC_6.4Cu_3Zn) presenta una mayor área superficial y volumen de poros. Mientras que el catalizador FC_22Cu_12Zn, tiene una mayor concentración superficial de Cu y Zn determinada por XPS, posiblemente debido a la gasificación de las fibras de carbono por los precursores metálicos ocasionando cierto colapso de la estructura porosa. Además, las diferencias en la estructura porosa y composición superficial podrían haber favorecido

una mejor interacción entre el CO₂ y los sitios activos en el catalizador FC_6.4Cu_3Zn. Respecto a la selectividad hacia metanol, ambos catalizadores muestran una alta selectividad a bajas temperaturas (220–240 °C), con valores cercanos al 90% para FC_22Cu_12Zn. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, la selectividad disminuye en ambos casos, alcanzando valores inferiores al 20 % a 340 °C. A pesar de que FC_22Cu_12Zn presenta una mayor selectividad inicial, el catalizador FC_6.4Cu_3Zn tiene un mayor STY (*Space-time yield*) a 260 °C (0.8 g CH₃OH/g Cu·h versus 0.05 g CH₃OH/g Cu·h, respectivamente), sugiriendo que la incorporación de las fases activas mediante humedad en exceso favorece una mejor dispersión de las mismas.

Tabla 1. Parámetros texturales, contenido en óxidos metálicos evaluado mediante termogravimetría y contenido en Cu y Zn determinado mediante análisis XPS

	Adsorción-desorción de N ₂			TG	XPS	
	ABET	V _{total}	V _{micro}	CuO - ZnO	Cu	Zn
	(m ² ·g ⁻¹)	(cm ³ ·g ⁻¹)	(cm ³ ·g ⁻¹)	wt. %	wt. %	wt. %
FC_22Cu_12Zn	6	0.01	<0.01	54.7	22.0	12.0
FC_6.4Cu_3Zn	279	0.14	0.10	13.5	6.4	3.0

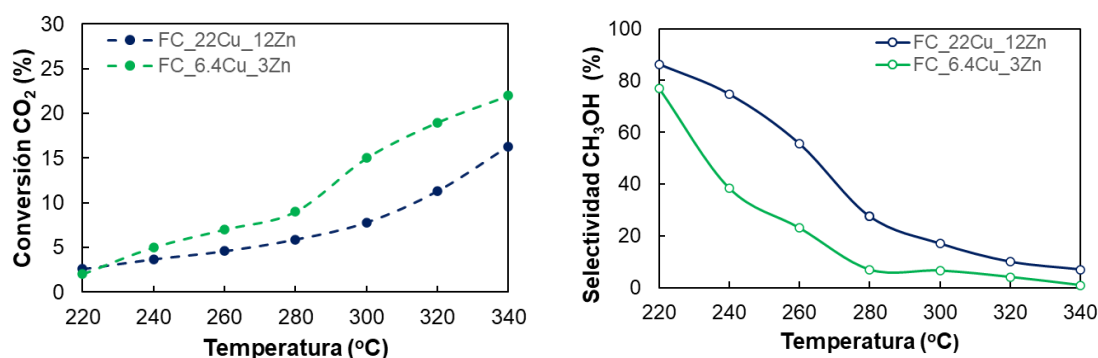


Figura 1. Conversión de CO₂ a las distintas temperaturas de reacción y selectividades a los productos de reacción (30 bar, F_T=75 mL/min, H₂/CO₂=3/1) sobre los distintos catalizadores.

Conclusiones

Se han preparado catalizadores fibrilares de carbono cargados con cobre y óxido de zinc a partir de lignina. Entre los catalizadores evaluados, el catalizador preparado por humedad en exceso, FC_6.4Cu_3Zn, resultó ser el más activo en la reacción de hidrogenación de CO₂, obteniéndose un rendimiento a metanol de 3 % a 260 °C.

Agradecimientos:

Los autores agradecen al MCIN (TED2021-131324B-C21 y PID2022-140844OB-I00) y a la UE “Next Generation EU”/PRTR (MCIN/AEI/10.13039/50110001103). R.J.G agradece a MCIN la concesión del contrato predoctoral PRE2022-00329.